Ueber Phenolphthalein und Phenolphthalein-Derivate

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät
der Philipps-Universität
zu Marburg

vorgelegt von

RUDOLF DIEHL
aus Graudenz

MARBURG 1927

Druck von Otto Elsner K.-G., Berlin S 42

Von der Philosophischen Fakultät der Universität Marburg
als Dissertation angenommen am 15. Juli 1927.
Berichterstatter: Professor Dr. A. THIEL.
Tag der mündlichen Prüfung: 20. Juli 1927.

Gedruckt mit Genehmigung der Fakultät.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

SONDERABDRUCK aus den
Sitzungsberichten der Gesellschaft zur Beförderung
der gesamten Naturwissenschaften zu Marburg.
Band 62, Heft 15 (1927).

Ueber Phenolphthalein und Phenolphthalein-Derivate.

Inhalt.

Seite

I. Sachlage und Problemstellung 472
II. Uebersicht über das Material 481
III. Methodik der Messungen 482
IV. Ergebnisse der Messungen 486
a) Absorptionskurven 487
b) Charakteristiken (Umschlagskurven) 494
V. Theoretische Folgerungen 503
a) Die Chinonphenolat-Theorie von Acree 503
1. Der Einfluß von Substituenten auf die Lage des Absorptionsmaximums 503
2. Die Fähigkeit zur Oximbildung und ihre Auswertung 506
3. Die Rolle des Zentralkohlenstoffatoms 512
b) Die Lage der Farbgleichgewichte 513
1. Ist das Phenol-tetrachlor-phthalein als Farbnorm brauchbar? 513
2. Spektrale Gesetzmäßigkeiten 517
3. Neue Grundlagen für die Auswertung der Farbgleichgewichte 521
4. Anwendungen auf die Theorie der zweibasischen Säuren nach N. Bjerrum 529
c) Zur Frage nach der Konstitution des Phenolphthaleinoxims 531
VI. Präparative Angaben 533
VII. Zusammenfassung der Hauptergebnisse 545

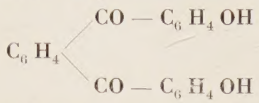
I. Sachlage und Problemstellung.

In den letzten Jahrzehnten hat die Kenntnis der Wasserstoffionenkonzentration steigende Bedeutung für eine Reihe von Teilgebieten der angewandten Chemie gewonnen. Besonders für biologische und nahrungsmittelchemische Probleme ist sie unentbehrlich geworden. Die Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration erfolgt am bequemsten und schnellsten mit Hilfe der Indikatorenmethode, die, wie die Verwendung der Indikatoren in der Maßanalyse, sich auf die Eigenschaft der Indikatoren gründet, ihre Farbe mit der Aenderung der Wasserstoffionenkonzentration stetig zu ändern. Die verschiedenartigen Anforderungen, die an die genannte Methode gestellt werden, gaben einerseits Veranlassung, nach Indikatoren zu suchen, die für alle vorkommenden Zwecke geeignet sind; andererseits aber ist es auch vom theoretischen Standpunkte aus wünschenswert, sich möglichst eingehende Vorstellungen vom Wesen des Indikatorenumschlages zu bilden. Denn hiervon hängt nicht nur die Auswahl der Indikatoren für praktische Bedürfnisse ab, sondern es führt die auf diesem Gebiete gewonnene Erkenntnis auch weiter hinein in das noch vielfach ungeklärte Problem der Beziehungen zwischen Konstitution und Farbe. Die am häufigsten angewandten Indikatoren gehören den Gruppen der Azo-Farbstoffe, der Nitrophenole und der Phthaleine an; eine umfassende Prüfung der Azo-Indikatoren ist im hiesigen Institut in den letzten Jahren durch A. Thiel, A. Daßler und F. Wülfken[1]), sowie durch O. Peter[2]) erfolgt. Die hier zu behandelnde Gruppe der Phthaleine ist vor kurzem durch Arbeiten von L. Jungfer[3]) und von E. Vogt[4]) in Angriff genommen worden; es hat sich indessen gezeigt, daß die gewonnenen Ergebnisse in einigen Punkten noch Versuchsfehler enthielten und daher einer Neubearbeitung bedurften.

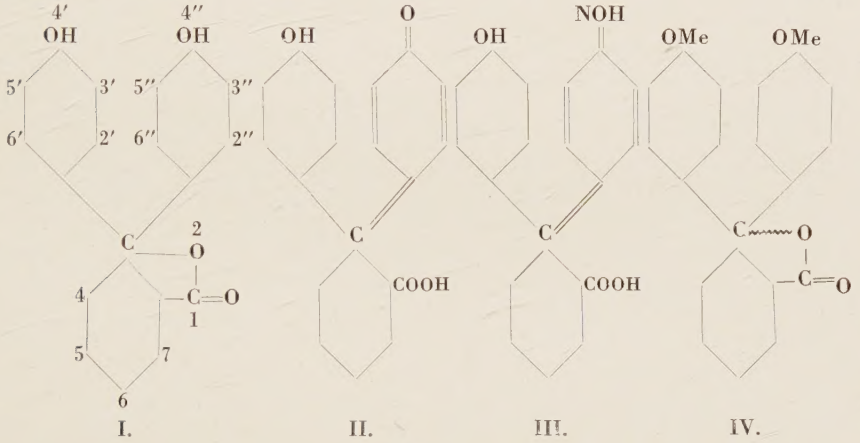
Die Stammsubstanz der Phthaleine, das Phenolphthalein, ist 1871 von A. v. Baeyer[5]) durch Kondensation von Phthalsäureanhydrid mit Phenol erhalten worden. Seine Verwendung als Indikator beruht darauf, daß die an sich farblose und in organischen Lösungsmitteln farblos lösliche Substanz intensiv rote Salze bildet. Diese auffällige Erscheinung zwingt dazu, die Frage aufzuwerfen, wie ein solcher Farbwechsel aus der Konstitution zu erklären ist,

[1]) Fortschritte der Chemie, Phys. u. Phys. Chemie *18*, 79 (1924).
[2]) Diss. Marburg, 1927.
[3]) Diss. Marburg, 1923.
[4]) Diss. Marburg, 1924.
[5]) B. *4*, 659 (1871).

eine Frage, deren Beantwortung von verschiedenen Forschern in einer sehr großen Reihe von Arbeiten versucht worden ist. Die von A. v. Baeyer zuerst angenommene Konstitutionsformel



war geeignet, in Verbindung mit der Chromophorentheorie von O. N. Witt[6]) das Zustandekommen der Farbe zu erklären, wenn man die beiden Carbonyle als Chromophore und die Phenol-Hydroxyle als Auxochrome ansah. Als es jedoch später A. v. Baeyer[7]) gelang, die wahre Struktur des Phenolphthaleins als die eines Laktons der 4′, 4″-Dioxy-triphenyl-carbinol-2-carbonsäure (I) aufzuklären, mußte man die frühere Theorie fallen lassen, da die Molekel jetzt keine der bekannten chromophoren Gruppen mehr enthielt.



I. II. III. IV.

In diese Zeit fällt die Aufstellung der Theorie der chinoiden Umlagerung für die verschiedenen Triphenylmethan-Farbstoffe, die unabhängig voneinander A. Bernthsen[8]) und P. Friedländer[9]) auch auf das Phenolphthalein übertrugen. Nach dieser Vorstellung soll sich bei der Salzbildung ein Derivat einer chinoiden Form (II) bilden, eine Annahme, die dadurch sehr an Wahrscheinlichkeit gewann, daß Friedländer die Darstellung einer gelben Verbindung durch Einwirkung von Hydroxylamin auf alkalische Phenolphthaleinlösungen gelang, die er als Oxim der chinoiden Form des Phenolphthaleins (III) auffaßte. Kurze Zeit darauf

[6]) B. *9*, 522 (1876).
[7]) A. *202*, 68 (1880).
[8]) Ch.-Ztg. *16*, 1957 (1892).
[9]) B. *26*, 172 (1893).

mußte Friedländer[10]) jedoch zugeben, daß dem Phenolphthalein-oxim eine andere Konstitutionsformel zuzuerteilen sei, so daß dieser Beweis für die Chinontheorie fortfiel.

Das Ziel der weiteren Forschungen war nun, andere experimentelle Beweise für die genannte Theorie zu suchen, insbesondere durch Gewinnung unzweifelhaft chinoider Derivate aus alkalischen Phenolphthaleinlösungen. Hierfür kamen in der Hauptsache Ester in Betracht, bei denen der Ersatz des Carboxyl-Wasserstoffs durch Alkyl eine Rückbildung der Laktonform (I) verhindert. Lange Zeit hindurch schlugen aber alle hierauf gerichteten Versuche fehl; auch unter den verschiedensten Versuchsbedingungen wurden stets farblose und zweifellos laktoide Derivate erhalten. Inzwischen war von Wilh. Ostwald[11]) auf Grund der Theorie der elektrolytischen Dissoziation eine Theorie der Indikatoren entwickelt worden, die Indikatoren ganz allgemein als schwache Säuren oder Basen auffaßte, deren Ionen eine andere Farbe besitzen als die ungespaltenen Molekeln.

Eine besondere Auffassung äußerte A. v. Baeyer[12]) unter Benutzung der Tatsache, daß man vielfach starke Färbung bei Stoffen gefunden hatte, die keinen der bekannten Chromophore enthielten. Die Farbe solcher Verbindungen, wie z. B. des Triphenylcarbinols in konzentrierter Schwefelsäure, soll dadurch zustandekommen, daß beim Zusammenbringen beider Komponenten eine neue Art von Valenz entsteht, die (in Analogie zu den Ammoniumsalzen) als „Carboniumvalenz" bezeichnet wird. Dieser Carboniumvalenz schrieb A. v. Baeyer das Auftreten der Färbung zu und gab auch dem Phenolphthalein eine entsprechende Formel mit einer Carboniumvalenz zwischen dem Zentral-Kohlenstoffatom und dem Sauerstoffatom des Laktonringes (IV).

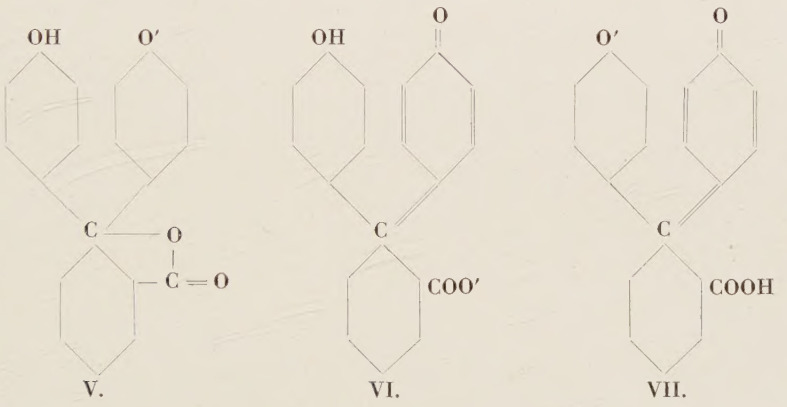
Eine plötzliche Veränderung in der Lage des Phenolphthalein-Problems ergab sich 1906, als es A. Green und P. King[13]) gelang, einen farbigen Methylester des Phenolphthaleins darzustellen. Dieses überraschende Ergebnis sowie die Darstellung einiger verwandter gleichfalls chinoider Ester und Aether von Phthaleinen durch R. Meyer und K. Marx[14]) trugen sehr zur Förderung der von Hantzsch begründeten „chemischen" Theorie der Indikatoren bei, die sich im wesentlichen gegen die Ostwaldsche Auffassung wendet, daß die bloße Ionisation der Indikatorsäure bzw. -base imstande sei, eine derartig beträchtliche Farbänderung, wie es der Indikatorenumschlag ist, hervorzubringen. Nach Hantzsch beruht vielmehr das Wesen des Umschlags auf

[10]) B. *26*, 2260 (1893) — s. a.: J. Herzig u. H. Meyer, B. *28*, 3258 (1895).
[11]) Wissensch. Grundlagen d. analyt. Chemie, S. 104 (Leipzig 1894).
[12]) B. *38*, 569 (1905).
[13]) B. *39*, 2365 (1906).
[14]) B. *40*, 1437 (1907).

einer Konstitutionsänderung, d. h. also auf einer tautomeren Umlagerung, da ja der ganze Prozeß reversibel ist. Als wesentliche experimentelle Stütze für diese Ansicht können die zahlreichen Arbeiten von Hantzsch[15]) und seinen Mitarbeitern über die Pseudosäuren und -basen, über Nitrophenoläther und anderes dienen.

Ist auch die Auffassung vom Wesen des Farbumschlags bei Ostwald und bei Hantzsch grundverschieden, so bedarf doch auch die chemische Theorie der Grundannahme von Ostwald, daß Indikatoren schwache Säuren oder Basen sind, die in ungespaltenem und in ionisiertem Zustande verschiedene Farbe besitzen, Elektrolyte also, deren Dissoziationszustand sich mit der Wasserstoffionenkonzentration der Lösung ändert. Diese Verschiebung der Mengenverhältnisse von ungespaltenem und gespaltenem Indikator würde dann den Farbumschlag hervorrufen. Eine solche Verschmelzung beider Theorien ist schon von J. Stieglitz[16]) vollzogen, aber erst von A. Thiel[17]) scharf herausgearbeitet worden. Nach dieser Theorie ist also nicht nur die Kenntnis der Dissoziationsgleichgewichte, sondern auch die der Tautomeriegleichgewichte zur Darstellung des vollständigen Mechanismus der Farbumschläge nötig.

Bei der Anwendung auf den Fall des Phenolphthaleins finden wir, daß zunächst ein Tautomeriegleichgewicht zwischen der laktoiden (I) und der chinoiden (II) freien Säure besteht. Primäre Ionen können in drei verschiedenen Formen auftreten (V—VII), da die chinoide Säure unsymmetrisch ist und somit zwei primäre Anionen liefern kann (VI u. VII).



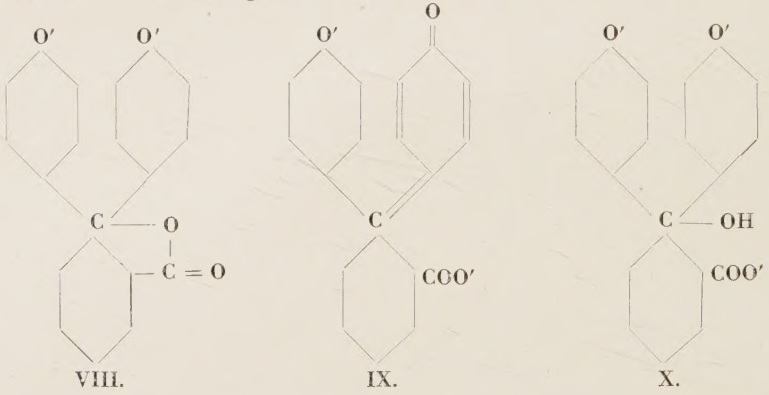
[15]) S. Zusammenstellung bei A. Thiel, Der Stand der Indikatorenfrage.

[16]) J. Am. Chem. Soc. *25*, 1112 (1903).

[17]) Der Stand der Indikatorenfrage. Samml. chem. u. chem.-techn. Vorträge, *16*, 307 (1911).

Ferner existiert von jeder Säure ein sekundäres Anion (VIII u. IX).

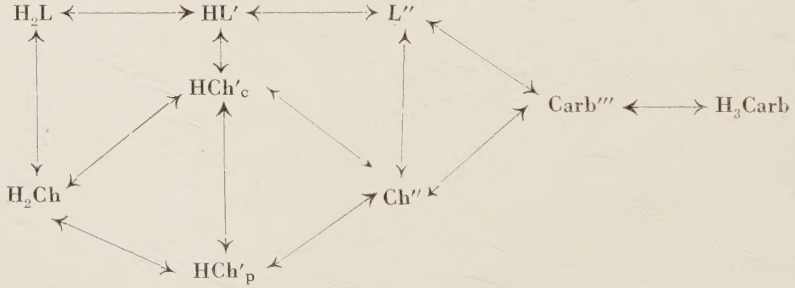
Dazu kommt nun noch eine weitere Reaktion. Bei Steigerung der Hydroxylionenkonzentration über einen gewissen Betrag hinaus findet Entfärbung der alkalischen Phenolphthaleinlösungen statt in einer mit meßbarer Geschwindigkeit verlaufenden Zeitreaktion, die schon A. v. Baeyer[18]) als Bildung der Carbinolcarbonsäureform (X) gedeutet hat.



VIII. IX. X.

Ob diese Reaktion von den chinoiden oder von den laktoiden Ionen ausgeht, ist bis jetzt noch nicht entschieden worden; beide Möglichkeiten würden aber zu demselben Gleichgewichte führen, da ja die sekundären Ionenarten im Verhältnis der Tautomerie zueinander stehen.

Das gesamte Gleichgewicht ließe sich dann durch das folgende verwickelte Schema darstellen (an dem Gleichgewicht beteiligte fremde Ionen, wie H' und OH', sind dabei zur Erhöhung der Uebersichtlichkeit weggelassen):



(In dem Schema ist unter HCh'_c das an der Carboxylgruppe, unter HCh'_p das an der Phenolgruppe ionisierte primäre chinoide

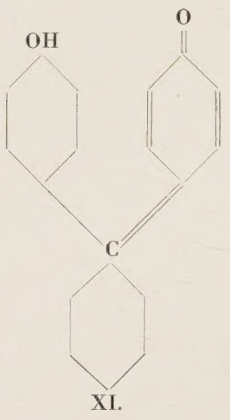
[18]) A. *202*, 44 (1880).

Anion verstanden.) Nach der Chinontheorie käme die rote Farbe allen chinoiden Formen zu; alle laktoiden Formen sowie die Carbinolcarbonsäure und ihr Anion wären dagegen farblos. Das Verhalten der Phthaleine läßt sich nach der Chinontheorie auch in quantitativer Hinsicht recht vollständig erklären; Schwierigkeiten ergeben sich indessen, wenn man auch die Carboxyl-ester der Phthaleine und die verwandten Sulfon-phthaleine, bei denen die Carboxylgruppe des Phenolphthaleins durch eine Sulfonsäuregruppe ersetzt ist, in die Betrachtung einbezieht. Alle diese Stoffe sind nämlich in saurer Lösung nicht farblos, wie die Phthaleine selbst, sondern gelb bis orange gefärbt. Dieses Verhalten, für das die Chinontheorie keine Erklärung geben kann, führte S. F. Acree[19]) zu einer Erweiterung der Ansichten über das Zustandekommen der typischen Umschlagsfarbe der Phthaleine. Nach ihm genügt es nicht, daß ein Phenolrest chinoide Struktur annimmt, es muß vielmehr außerdem noch eine ionisierte Phenolgruppe in p-Stellung zum zentralen Kohlenstoffatom vorhanden sein, um die tiefe Färbung der alkalischen Lösungen hervorzurufen. In Lösungen höherer Säurestufen, in denen dieses nicht der Fall ist, kann nur eine Umlagerung eines Phenolrestes zum Chinonring erfolgen, wodurch lediglich eine verhältnismäßig schwache Farbe entstehen kann. Diese Ansicht, von Acree als „Chinonphenolattheorie" bezeichnet, ergab sich als Folge der Betrachtung zahlreicher Stoffe der Triphenylmethangruppe, die einen Chinonring und eine Phenolhydroxylgruppe enthalten. Alle derartigen Stoffe lösen sich in organischen Lösungsmitteln sowie in neutraler oder saurer wäßriger Lösung mit gelber Farbe; Zugabe von Alkali, d. h. Salzbildung, ruft dagegen die bekannte auffällige Farbänderung nach rot oder blau hervor. Als Beispiele seien angeführt das Benzaurin (XI), das sich in Alkohol gelb, in Alkalien violett löst, und der chinoide Tetrabrom-phenolphthalein-äthylester (XII) von R. Nietzki und E. Burckhardt[20]), der in Alkohol gelbe, in wäßrig-alkalischen Lösungen blaue Farbe zeigt (s. S. 478).

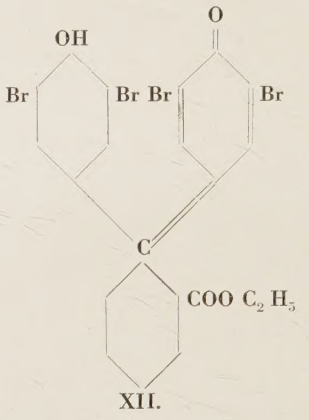
Nach der Acree schen Ansicht käme also nur den Ionen Ch'' und HCh'_p des Phenolphthaleins rote Farbe zu, während H_2Ch und HCh'_c gelbe Farbe besitzen müßten. Man hätte dann zu erwarten, daß in höheren Säurestufen, bei denen die primären Ionen überwiegen, sich die gelben Formen durch eine Aenderung in der Form der Absorptionskurve zu erkennen geben, zumal da infolge der höheren Azidität der Carboxylgruppe gegenüber dem Phenolhydroxyl das gelbe Ion HCh'_c stark hervortreten müßte. Dem

[19]) Am. Chem. J. *37*, 71 (1907).
[20]) B. *30*, 175 (1897).

stehen nun die Messungen von Jungfer[21]) entgegen, der bei keiner Säurestufe Anzeichen für das Vorhandensein gelber Formen finden konnte und aus diesem Ergebnis heraus zur Ablehnung der Chinonphenolattheorie kam. Dieser Schluß ist jedoch nicht zwingend; es genügt, um die Befunde von Jungfer zu erklären,



XI.



XII.

die einfache Annahme, daß infolge starker Bevorzugung der laktoiden Formen in den maßgebenden Tautomeriegleichgewichten sowohl die freie Säure als auch das primäre Ion praktisch ausschließlich in laktoider Form vorhanden sind. Für die Berechtigung dieser Annahme spricht vor allem die Arbeit von L. Rosenstein[22]), der erst mit ihrer Hilfe gute Uebereinstimmung mit seinen Messungen erzielen konnte.

Ein weit wichtigeres Argument gegen die Chinonphenolattheorie lag indessen in den Beobachtungen von C. Nourisson[23]) und von W. Orndorff[24]) vor, nach denen Monoalkyläther von Phthaleinen in alkalischer Lösung die gleiche Farbe wie die Phthaleinsalzlösungen selbst zeigen, allerdings in geringerer Intensität. Da bei diesen Stoffen nur eine Umlagerung zum Chinon, nicht aber die Bildung eines Chinonphenolates möglich ist, sollte man nur das Auftreten einer Gelbfärbung erwarten. Es sei hier gleich vorweg genommen, daß bei einer genauen Untersuchung dieser Frage sich die Vermutung bestätigte, daß die Rotfärbung nur auf eine Verunreinigung mit freiem Phthalein zurückzuführen ist, und daß die Aether des Phenolphthaleins tatsächlich die erwartete gelbe Farbe besitzen.

---

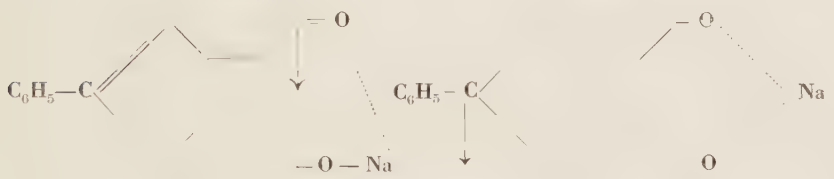
[21]) a. a. O., S. 86.

[22]) J. Am. Chem. Soc. *34*, 1117 (1912).

[23]) B. *19*, 2106 (1886); s. a. A. Green u. P. King, B. *40*, 3729 (1907).

[24]) W. Orndorff u. J. Black: Am. Chem. J. *41*, 349 (1907).

Vom Standpunkte der Umlagerungstheorie aus ist die Acree sche Annahme allerdings als Rückschritt zu bezeichnen; führt sie doch, wenigstens formal, die Aenderung der Farbe auf die Ionisation eines Phenolhydroxyls zurück, so daß sie auf dem Boden der alten Ionenfarbentheorie Ostwalds zu stehen scheint. Neuere Untersuchungen, besonders die Arbeiten von P. Pfeiffer[25]), sprechen jedoch dafür, daß bei den Phthaleinen und ganz allgemein bei den Triphenylmethan-Farbstoffen mit der Salzbildung auch eine Konstitutionsänderung verbunden ist, welche die starke Aenderung der Farbe hervorruft. Pfeiffer vergleicht in seinen Untersuchungen die Salzbildung der basischen und der sauren Triphenylmethan-Derivate mit den Halochromieverbindungen ungesättigter Ketone und Aldehyde, für die er früher festgestellt hatte, daß der Carbonylsauerstoff durch seinen freien Valenzrest den elektropositiven Bestandteil von Säure oder Salz anlagert. Mit Hilfe der Annahme, daß Metallion oder Wasserstoffion mehr als den ursprünglich freien Valenzbetrag des Carbonyl-Sauerstoffatoms verbrauchen, d. h. auch einen Teil der dem Kohlenstoffatom zugewandten Valenzkraft absättigen, ergibt sich die Auffassung, daß am Kohlenstoffatom ein entsprechender Valenzrest frei wird, wodurch dieses ungesättigten Charakter annimmt und damit zum Chromophor in dem halochromen Salz wird. Eine Uebertragung dieser an ungesättigten Ketonen und Aldehyden gewonnenen Anschauung auf die Triphenylmethan-Derivate versucht nun Pfeiffer mit Hilfe der Annahme, daß in den Salzen das Metallatom koordinativ an den Carbonyl-Sauerstoff der Chinongruppe gebunden ist, d. h. der Annahme einer „intramolekularen Halochromie". In der Schreibweise von Pfeiffer käme dann etwa dem Benzaurin-natrium die Formel XIII zu:



XIII. XIV.

worin der Pfeil den am Carbonyl-Kohlenstoffatom der Chinongruppe freigewordenen Valenzrest bezeichnet. Dieser aber kann sich über die konjugierten Doppelbindungen des Chinonringes zum Zentralkohlenstoffatom fortpflanzen und so dieses ungesättigt

[25]) Organische Molekülverbindungen (Stuttgart, 1922).

und damit zum Einzelchromophor machen (Formel XIV), wobei sich der Zustand des Chinonringes mehr dem eines Benzolringes nähern wird. Als Folgerung ergibt sich dann, daß in den Dioxytriphenylmethan-Derivaten sich beide Phenolreste annähernd im gleichen Zustande befinden und gemeinsam ein einwertiges Metallatom binden. (Im folgenden soll der eigenartige Zustand dieser Seitenringe in Anlehnung an die Willstättersche Betrachtungsweise als „merichinoider Zustand" bezeichnet werden). Die Pfeifferschen Ansichten kommen damit der früher von A. v. Baeyer[26]) entwickelten Theorie sehr nahe, die annimmt, daß die vierte Valenz des Zentralkohlenstoffatoms zwischen den beiden Phenol-Sauerstoffatomen hin und her pendelt, also beiden zugeordnet ist. Mit der Auffassung des Zentralkohlenstoffatoms als Einzelchromophor wird nun aber auch die Analogie mit den halochromen Triphenylcarbinol-Derivaten deutlich, bei denen ja als eigentlicher Träger der Farbeigenschaften das Zentralkohlenstoffatom anzusehen ist. Entsprechendes gilt für die basischen Triphenylmethan-Farbstoffe, bei denen die Imino-Gruppe die Rolle des Carbonyl-Sauerstoffatoms übernimmt[27]).

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die Chinonphenolat-Theorie in Verbindung mit der Pfeifferschen Theorie der halochromen Verbindungen imstande ist, die Farberscheinungen aller Phthaleine einschließlich der chinoiden Ester und der Sulfonphthaleine zu erklären.

Zweck der vorliegenden Arbeit ist es, möglichst umfassendes experimentelles Material beizubringen, um eine endgültige Stellungnahme für oder gegen diese bisher fast nur theoretisch begründeten Anschauungen zu ermöglichen. Zum andern Teil handelt es sich darum, Methoden zu suchen, die eine Berechnung der in alkalischen Lösungen vorhandenen Farbgleichgewichte gestatten. Ansätze hierzu liegen bereits in den Arbeiten von R. Birge und S. F. Acree[28]) und von E. Vogt[29]) vor. Es ließ sich indessen zeigen, daß teils die ihnen zugrunde liegenden Voraussetzungen unhaltbar sind, teils die Berechnungen infolge fehlerhafter Messungen zu falschen oder höchstens in erster Annäherung gültigen Resultaten führten.

Es kamen für alle diese Untersuchungen besonders Derivate des Phenolphthaleins mit schrittweise vorgenommenem Ersatz der zum Phenolhydroxyl o-ständigen Wasserstoffatome durch Halogenatome, Amido- und Nitrogruppen in Betracht, nachdem Vorversuche gezeigt hatten, daß Substitution an diesen Stellen auffallend starke Wirkungen in Bezug auf Farbtiefe und Farbtüchtig-

[26]) A. *354*, 152 (1907).
[27]) Vgl. hierzu die ausführliche Erörterung bei E. Vogt, a. a. O.
[28]) J. Am. Chem. Soc. *41*, 1031 (1919).
[29]) a. a. O., S. 88.

keit hervorbringt, daß ferner die Einführung von Nitrogruppen zu Derivaten führt, die entweder überhaupt keinen Phthaleinumschlag mehr besitzen oder ihn nur noch in auffällig abgeschwächtem Maße erkennen lassen.

II. Uebersicht über das Material.

Im folgenden ist eine tabellarische Zusammenstellung aller Substanzen gegeben, auf die sich die Untersuchung erstreckte. Alle näheren Angaben über Darstellung, Reinigung und Eigenschaften dieser zum Teil bisher gar nicht oder doch nicht in reinem Zustande bekannten Stoffe sind in dem VI. Abschnitt enthalten, in dem sich auch alle Angaben über die benutzten Ausgangsmaterialien und die Beweise für die Konstitution der untersuchten Indikatoren finden.

a) Für optische Messungen wurden benutzt:

1. Phenolphthalein.
2. 3′-Chlor-phenolphthalein.
3. 3′, 3″-Dichlor-phenolphthalein (symmetrisch).
4. 3′, 5′-Dichlor-phenolphthalein (unsymmetrisch).
5. 3′, 5′, 3″-Trichlor-phenolphthalein.
6. 3′, 5′, 3″, 5″-Tetrachlor-phenolphthalein.
7. 3′, 5′, 3″, 5″-Tetrabrom-phenolphthalein.
8. chin. 3′, 5′, 3″, 5″-Tetrabrom-phenolphthalein-äthylester.
9. 3′-Mononitro-phenolphthalein.
10. 3′, 3″-Dinitro-phenolphthalein (symmetrisch).
11. 3′, 5′-Dinitro-phenolphthalein (unsymmetrisch).
12. 3′, 5′, 3″-Trinitro-phenolphthalein.
13. 3′, 5′, 3″, 5″-Tetranitro-phenolphthalein.
14. 3′-Monoamido-phenolphthalein.
15. 3′, 3″-Diamido-phenolphthalein (symmetrisch).
16. 3′, 5′-Diamido-phenolphthalein (unsymmetrisch).
17. 3′, 5′, 3″-Triamido-phenolphthalein.
18. 3′, 5′, 3″, 5″-Tetraamido-phenolphthalein.
19. Phenolphthalein-4″-methyläther.
20. 3′-Mononitro-phenolphthalein-4″-methyläther.
21. 2-Nitrophenol.
22. 2, 6-Dinitrophenol.
23. Phenol-4, 5, 6, 7-tetrachlor-phthalein.
24. Thymolphthalein.
25. 3′, 5′, 3″, 5″-Tetrabrom-phenol-sulfonphthalein (Bromphenolblau).
26. Tetraäthyl-di-p-amido-triphenylcarbinol-sulfat (Brillantgrün).
27. Phenolphthalein-oxim.

b) Für Hilfsuntersuchungen, insbesondere zur Beantwortung der Frage nach der Konstitution des Phenolphthalein-oxims, wurden verwandt:

28. 3'-Monoamido-phenolphthalein-4''-methyläther.
29. 3'-Monoamido-phenolphthalein-4''-methyläther-oxim.
30. Phenolphthalein-4''-methyläther-oxim.
31. 3'-Mononitro-phenolphthalein-oxim.
32. 3', 5'-Dinitro-phenolphthalein-oxim.
33. 3', 5', 3'', 5''-Tetrabrom-phenolphthalein-äthylester-oxim.

III. Methodik der Messungen.

Die Absorptionskurven der untersuchten Stoffe sowie auch die Umschlagskurven wurden mittels eines Spektralphotometers nach König-Martens aufgenommen, über dessen Einrichtung sich Näheres bei F. Grünbaum[30]) findet. Die Genauigkeit der Messungen ist für die einzelnen Spektralgebiete auch beim normal farbenempfindlichen Beobachter etwas verschieden; sie kann aber in den im allgemeinen benutzten Bezirken von $\lambda = 500$ mμ bis $\lambda = 650$ mμ mit etwa $\pm$ 1 % angesetzt werden, vorausgesetzt, daß mit möglichst kleinen Schichtdicken und so gewählter Konzentration des Farbstoffes gearbeitet wird, daß der Unterschiedswinkel der Nicoldrehung sich etwa im Gebiete von $50^0 \div 75^0$ bewegt. Sehr wichtig ist es, eine Ueberanstrengung des Auges zu vermeiden, ein Umstand, auf den schon früher[31]) hingewiesen worden ist.

Als Beleuchtungsquelle diente im allgemeinen eine Autoscheinwerferlampe von 50 Kerzen, die für eine Betriebsspannung von 8 Volt bestimmt ist. Für Wellenlängen von 500 mμ abwärts wurde sie mit 12 Volt gebrannt und lieferte dann eine so hohe Lichtintensität, daß eine Absorptionsmessung bis etwa 450 mμ möglich war. Diese Erhöhung der Intensität ist richtiger als eine Verbreiterung des Eintrittsspaltes, die ja die Unreinheit des Lichtes erhöht und dadurch zu bedeutenden Fehlern Anlaß geben kann. Da eine gewisse Unreinheit immer vorhanden ist, wird als Extinktionskoeffizient stets ein Mittelwert für den ausgeblendeten Spektralbezirk erhalten, der wohl an solchen Stellen, an denen die Absorptionskurve geradlinig verläuft, dem wahren Werte gleichkommt, aber bei stark gekrümmter Absorptionskurve je nach deren Gestalt über oder unter dem richtigen Werte liegt. Es ergibt sich daraus die Forderung, die Spaltöffnungen möglichst klein zu wählen. Die von der angewandten Lichtquelle gelieferte Intensität

[30]) Diss. Berlin 1902.
[31]) A. Thiel, A. Daßler, F. Wülfken, a. a. O., S. 88 (1924).

war so hoch, daß im allgemeinen der Eintrittsspalt bis auf 0,025 mm verengt werden konnte; erst unterhalb von 500 mμ mußte er vergrößert werden (bis 0,1 mm bei 450 mμ). Die unter diesen Umständen noch vorhandene Unreinheit (d. h. die Breite des ausgeblendeten Spektralbezirkes) beträgt etwa 3—4 mμ. Wie besondere Versuche zeigten, änderten sich die Werte des Extinktionskoeffizienten nur noch unwesentlich, wenn die Oeffnung der Spalte noch weiter verringert wurde, so daß diese an sich mögliche Fehlerquelle als ausgeschaltet gelten kann.

Ein weit größerer Fehler als der durch mangelnde Monochromasie des Lichtes bedingte konnte sich infolge der zum Teil sehr starken Temperaturabhängigkeit der Farbstärke herausbilden. Es wurde deshalb peinlichst auf Konstanz der gewählten Versuchstemperatur von 18° geachtet; Absorptionsröhren und zu messende Lösungen wurden stets vorher auf diese Temperatur gebracht. Kontrollbestimmungen der Temperatur der Lösungen nach beendeter Messung zeigten im allgemeinen höchstens Abweichungen von $\pm$ 0,5°, selten nur von $\pm$ 1°. Die dadurch hervorgerufenen Fehler liegen aber noch innerhalb der Grenzen der eigentlichen Meßfehler.

Für die Herstellung von Indikatorlösungen bestimmter Säurestufen, wie sie zur Bestimmung der Umschlagskurve nötig waren, wurden Puffergemische verwandt, am häufigsten die Boratgemische von S. P. L. Sörensen[32]). Eine an diesen vorgenommene Nachprüfung, über die an anderer Stelle berichtet werden wird, ergab jedoch z. T. recht beträchtliche Abweichungen gegenüber den von Sörensen mitgeteilten Werten. Die in diesem Stufenbereiche angesetzten Indikatorlösungen wurden daher häufig elektrometrisch kontrolliert; die so erhaltenen Werte sind als richtig angenommen und in die späteren Tabellen eingesetzt worden.

Bei der Herstellung der Lösungen zeigte sich, daß bei früheren Untersuchungen ein Umstand zu wenig beachtet worden ist, der zu sehr erheblichen Fehlern führt und wohl zum großen Teil die bereits erwähnten Unstimmigkeiten früherer Untersuchungen hervorgerufen hat: die Entfärbung der Lösungen in tieferen[33]) Stufen infolge Bildung der Carbinol-carbonsäureform. Diese Entfärbung erfolgt zum Teil, besonders bei den höher halogenierten Phthaleinen, schon in viel höheren Stufen als bisher angenommen worden ist, außerdem so langsam, daß bis zur Einstellung des Gleichgewichtes oft zwei Tage vergehen. Dadurch wird aber das z. B. von E. Vogt angewandte Verfahren, die Lösungen vor der Messung einige Stunden im Wasserbad zu erwärmen, illusorisch; denn einmal ist es fraglich, ob die Dauer des Erwärmens zum

[32]) Compt. rend. du Lab. de Carlsberg *8*, S. 35 (1909).

[33]) Tiefer im Sinne kleinerer H'-Konzentration, also größerer p_H-Werte.

Erreichen des Gleichgewichtes genügt, dann aber ist nach E. L. Walbum[34]) infolge der Temperaturabhängigkeit der Stufen bei der Meßtemperatur wieder eine andere Lage des Gleichgewichtes zu erwarten. Es werden so vollständig undefinierte Verhältnisse geschaffen, und eine genaue Auswertung der Meßergebnisse wird unmöglich.

Einwandfrei erscheint nur folgendes Verfahren zur Bestimmung der Umschlagskurven: Die zunächst etwa 10- bis 100fach konzentrierte Stammlösung des Indikators in verdünnter Natronlauge, die ja stets etwas von der Carbinolcarbonsäureform enthält, wird unter gleichzeitigem Verdünnen in eine Stufe gebracht, in der nachweisbar keine meßbare Menge an Carbinolcarbonsäureform mehr vorhanden ist, z. B. Stufe 8 ÷ 8,5. Nachdem sich in dieser Lösung das Gleichgewicht eingestellt hat — also etwa nach 2 bis 3 Tagen —, erfolgt die Ueberführung in die zu messende Stufe unter Anrechnung der schon vorhandenen Mengen an Pufferlösung und unter gleichzeitigem Verdünnen auf die zur Messung geeignete Konzentration. Die bei diesem Vorgehen sich einstellenden Gleichgewichte werden praktisch momentan erreicht; denn nur die Farbschwächung durch Bildung der Carbinolcarbonsäureform ist eine Zeitreaktion. Die fertige Lösung wird dann schnell auf die Meßtemperatur gebracht und sofort gemessen. Zur Bestimmung der Entfärbungskurve bleiben die Lösungen dagegen zwei Tage lang stehen; dann ist auch das Carbinolcarbonatgleichgewicht mit Sicherheit erreicht.

Die Bestimmung der einzelnen Punkte der Umschlagskurve (Charakteristik) setzt die Messung des Extinktionskoeffizienten im Maximum der Färbung voraus[35]). Hierbei sind die Versuchsbedingungen, wie Spaltbreite und Einstellung der Wellenlängentrommel, streng konstant zu halten, eine Maßnahme, die zur Erzielung reproduzierbarer Resultate sehr wesentlich ist.

Für die genaue Bestimmung der Absorptionskurve selbst, die ja stets etwas längere Zeit in Anspruch nimmt, wurde gewöhnlich nicht der Zustand der Maximalfärbung benutzt, sondern der einer Gleichgewichtslösung, die möglichst viel Farbgehalt besaß, ohne doch bereits während der Messung das Abblaßphänomen zu zeigen, wie es solche Lösungen tun, in denen anfänglich Maximalfärbung vorhanden ist. Es wurde mit anderen Worten nicht die Grenzkurve selbst, sondern eine ihr möglichst naheliegende Isobathme benutzt.

Besondere Schwierigkeiten bot die Untersuchung der Amidophenolphthaleine. Zwar sind 3′-Monoamido- und 3′, 3″-Diamidophenolphthalein durch Reduktion mit Natriumhydrosulfit aus den

[34]) Biochem. Ztschr. *107*, 219 (1920).

[35]) Das Maximum der Absorptionskurve wählt man, um auch noch schwache Farbgleichgewichte mit einiger Sicherheit ermitteln zu können.

entsprechenden Nitrophenolphthaleinen leicht darstellbar; dieses Verfahren versagt jedoch bei allen Nitro-Derivaten, die mehr als eine Nitrogruppe in einem Phenolrest enthalten. Hier kann nur die Reduktion mit Zinnchlorür in saurer Lösung in Frage, die aber eine Isolierung des gebildeten Amido-phthaleins wegen dessen großer Empfindlichkeit gegen Sauerstoff außerordentlich erschwert. Es wurde aus diesen Gründen hier auf die Bestimmung der Umschlagskurve verzichtet und nur die Absorptionskurve an einer frisch hergestellten Lösung des betreffenden Amido-phthaleins bestimmt. Hierzu wurde so verfahren, daß die für 250 cm^3 einer $^1/_{1000}$ molaren Lösung berechnete Menge des Nitro-phthaleins in einem kleinen Kölbchen in 10 cm^3 Eisessig gelöst und mit 5 cm^3 einer unter Einleiten von Salzsäuregas hergestellten Lösung von 10 g kristallisiertem Zinnchlorür in 50 cm^3 Eisessig versetzt wurde. Durch etwa 10 Minuten langes Kochen unter Luftabschluß erfolgte die Reduktion zum Amido-phthalein unter Entfärbung der zunächst gelben Lösung. Nach dem Abkühlen wurde auf 250 cm^3 mit ausgekochtem Wasser verdünnt, so daß eine $^1/_{1000}$ molare Lösung erhalten wurde (unter der Annahme, daß die Reduktion der Nitroverbindung zur Amidoverbindung quantitativ verläuft). Für die Herstellung der zu messenden Lösung wurde dann 1 cm^3 der Stammlösung mit 20 cm^3 $^1/_5$ molarer Natriumbisulfit-Lösung und 30 cm^3 $^1/_5$ normaler Natronlauge auf 100 cm^3 verdünnt, so daß sich eine $^1/_{100\,000}$ molare Lösung des Indikators ergab. Die Lösung, die etwa Stufe 10 ÷ 10,5 besaß, wurde dann zur Vermeidung der Oxydation sofort gemessen, wobei auf die Abwesenheit von Luftblasen in den Absorptionsröhren besonders geachtet wurde. Die Maximalfärbung ist dabei fast vollständig erreicht worden, wie aus Messungen in $^1/_{50}$ normaler Natronlauge, die keine wesentlichen Erhöhungen mehr zeigten, hervorgeht. Das Verfahren hat allerdings, wie schon erwähnt, zur Voraussetzung, daß die Reduktion des Nitro-phthaleins quantitativ erfolgt; die erhaltenen Werte sind also Mindestwerte, die bei nicht theoretischer Ausbeute noch mit einem Faktor (> 1) multipliziert werden müßten. Da es jedoch nur auf die Form der Kurve und die Verschiebung der Wellenlänge des Maximums gegenüber der des Phenolphthaleins ankam, spielt dieser Fehler für die Auswertung der Messungen keine Rolle. Wegen einer in der Regel auftretenden Trübung, die sich durch Filtrieren nicht beseitigen ließ, wurde die Vergleichsröhre mit demselben Gemisch, nur ohne Indikatorzusatz, gefüllt.

Bei den Messungsreihen wurden von Zeit zu Zeit sowohl Eichkurve der Wellenlängentrommel als auch einzelne Punkte der gemessenen Kurven kontrolliert, um ein Bild von der Reproduzierbarkeit der Werte zu erhalten. Diese Prüfungen ergaben nur in den seltensten Fällen Abweichungen, die über die Fehlergrenzen der Methode hinausgingen.

Die bei allen spektralphotometrischen Messungen vorauszusetzende Gültigkeit des Beerschen Gesetzes wurde in einigen Fällen besonders nachgeprüft; da sich hierbei keinerlei Abweichungen ergaben, besteht wohl kein Bedenken gegen seine allgemeine Anwendung bei den vorliegenden Untersuchungen.

IV. Ergebnisse der Messungen.

Im folgenden ist das gesamte Zahlenmaterial der Messungen vereinigt worden; die Verwertung der Ergebnisse erfolgt in dem folgenden Abschnitte. Die Tabellen für die Absorptionskurven enthalten den molaren Extinktionskoeffizienten ε, und zwar, um die Zahlen in Uebereinstimmung mit Angaben früherer Arbeiten zu bringen, überall mit 10^{-5} multipliziert. Außerdem ist noch für die Zwecke der graphischen Darstellung log ε angegeben, da sich zeigte, daß die Kurven dann übersichtlicher und vergleichbarer werden. Die Tabellen für die Umschlags- und Gleichgewichtskurven enthalten außer dem Werte für $\varepsilon \cdot 10^{-5}$ noch die Angabe des Umschlagsgrades α und die daraus berechnete Halbwertstufe p_{H^+}.

a) Absorptionskurven.

Tab. 1—28; Abb. 1—11.

Da, wie auf S. 484 ausgeführt wurde, nicht der Zustand der Maximalfärbung, sondern der einer ihr naheliegenden Isobathme gemessen wurde, geben die Tabellen nicht die Werte der Grenzkurve selbst; es ist daher für jede Absorptionskurve der Prozentgehalt an farbiger Form, auf Maximalfärbung bezogen, angegeben. Man würde die der Maximalfärbung entsprechenden Werte durch Multiplikation mit dem Faktor 100 : x finden, wenn x den in jeder Tabelle verzeichneten Prozentgehalt bedeutet.

b) Charakteristiken (Umschlagskurven).

Die Tabellen 29—40 enthalten die Zahlenwerte für die Umschlagskurven. Auf die graphische Darstellung ist im allgemeinen verzichtet worden; nur für das ja besonders wichtige Phenolphthalein wird in Abb. 12 die Charakteristik auch graphisch wiedergegeben.

Tabelle 1. Phenolphthalein. Stufe 10,73. (92% der Maximalfärbung).

λ in mμ	475	492	505	520	535	546	552	562	570	578	586	595
ε · 10−5	0,0459	0,0719	0,101	0,144	0,210	0,280	0,299	0,240	0,163	0,0874	0,0505	0,0176
log ε	3,662	3,857	4,004	4,158	4,322	4,447	4,476	4,380	4,212	3,942	3,703	3,246

Tabelle 2. 3′-Chlor-phenolphthalein. Stufe 9,93. (73% der Maximalfärbung).

λ in mμ	460	477	494	507	522	537	548	552	556	560	564	580	597	602	607
ε · 10−5	0,0155	0,0229	0,0371	0,0551	0,0784	0,109	0,145	0,152	0,157	0,147	0,135	0,0595	0,0128	0,00687	0,00408
log ε	3,190	3,360	3,569	3,741	3,894	4,037	4,161	4,182	4,196	4,167	4,130	3,775	3,107	2,837	2,611

Tabelle 3. 3′, 3″-Dichlor-phenolphthalein. Stufe 10,40. (84% der Maximalfärbung).

λ in mμ	475	492	505	520	535	546	562	566	570	578	595	610
ε · 10−5	0,00388	0,00591	0,00855	0,0129	0,0187	0,0242	0,0352	0,0354	0,0350	0,0275	0,00827	0,00179
log ε	2,589	2,772	2,932	3,111	3,272	3,384	3,547	3,549	3,544	3,439	2,918	2,253

Tabelle 4. 3′, 5′-Dichlor-phenolphthalein. Stufe 10,40. (85% der Maximalfärbung).

λ in mμ	475	492	507	520	535	546	552	560	569	578	595	603
ε · 10−5	0,00828	0,0111	0,0147	0,0181	0,0229	0,0267	0,0289	0,0303	0,0291	0,0205	0,00606	0,00284
log ε	2,918	3,045	3,167	3,258	3,360	3,427	3,461	3,481	3,464	3,312	2,783	2,453

Tabelle 5. 3′, 5′, 3″-Trichlor-phenolphthalein. Stufe 10,40. (82% der Maximalfärbung).

λ in mμ	475	492	505	520	535	546	562	566	570	574	578	595
ε · 10−5	0,00170	0,00275	0,00411	0,00614	0,00902	0,0114	0,0168	0,0174	0,0181	0,0169	0,0151	0,00502
log ε	2,230	2,439	2,614	2,788	2,955	3,057	3,225	3,241	3,258	3,228	3,179	2,701

Tabelle 6. 3′, 5′, 3″, 5″-Tetrachlor-phenolphthalein. Stufe 9,93. (84% der Maximalfärbung).

λ in mμ	505	520	535	546	562	569	575	578	583	591	595	610
ε · 10−5	0,000284	0,000417	0,000636	0,000827	0,00121	0,00144	0,00153	0,00172	0,00167	0,00143	0,00129	0,000421
log ε	1,453	1,620	1,804	1,918	2,083	2,158	2,185	2,236	2,223	2,155	2,111	1,629

Tabelle 7. 3′, 5′, 3″, 5″-Tetrabrom-phenolphthalein. Stufe 9,93. (85% der Maximalfärbung).

λ in mμ	492	505	520	535	546	562	578	595	610	621
ε · 10−5	0,000283	0,000488	0,000703	0,00110	0,00140	0,00201	0,00289	0,00218	0,000724	0,000297
log ε	1,452	1,688	1,845	2,041	2,146	2,303	2,461	2,339	1,860	1,473

Tabelle 8. Chin. 3′, 5′, 3″, 5″-Tetrabrom-phenolphthalein-äthylester. Stufe 9,2. (Maximalfärbung).

λ in mμ	405	436	460	475	492	505	520	535	546	562	578	585	590
ε · 10−5	0,0856	0,0108	0,0217	0,0320	0,0541	0,0824	0,119	0,192	0,258	0,365	0,536	0,638	0,688
log ε	3,933	3,033	3,337	3,505	3,733	3,916	4,076	4,283	4,412	4,562	4,729	4,805	4,838

λ in mμ	595	600	605	610	615	620	625	640
ε · 10−5	0,715	0,667	0,544	0,430	0,317	0,229	0,179	0,0508
log ε	4,854	4,824	4,736	4,634	4,501	4,360	4,253	3,706

Tabelle 9. 3′-Mononitro-phenolphthalein.

Stufe	λ in mμ	405	436	460	475	492	505	520	535	546	562	
8,01	ε · 10−5	0,0434	0,0352	0,0191	0,0110	0,00513	0,00224	0,00110	0,000615	—	—	(Maximal-
	log ε	3,638	3,547	3,281	3,041	2,710	2,350	2,041	1,789	—	—	färbung I)
8,97	ε · 10−5	0,0440	0,0363	0,0208	0,0133	0,00821	0,00591	0,00519	0,00473	0,00432	0,00279	
	log ε	3,644	3,560	3,318	3,124	2,914	2,772	2,715	2,675	2,636	2,446	
9,93	ε · 10−5	0,0466	0,0395	0,0269	0,0187	0,0138	0,0135	0.0131	0,0130	0,0124	0,00853	
	log ε	3,668	3,597	3,430	3,272	3,140	3,130	3,117	3,114	3,093	2,931	
10,65	ε · 10−5	0,0480	0,0405	0,0294	0,0212	0,0164	0,0165	0,0159	0,0157	0,0152	0,0102	
	log ε	3,681	3,608	3,468	3,326	3,215	3,218	3,201	3,196	3,182	3,009	
11,30	ε · 10−5	0,0467	0,0404	0,0302	0,0212	0,0167	0,0173	0,0164	0,0160	0,0156	0,0105	(Maximal-
	log ε	3,669	3,606	3,480	3,326	3,223	3,238	3,215	3,204	3,193	3,021	färbung II)
14	ε · 10−5	0,0395	0,0443	0,0363	0,0228	0,0129	0,00695	0,00358	—	—	—	(Gleichgew.-
	log ε	3,597	3,646	3,560	3,358	3,111	2,842	2,554	—	—	—	Lösung)

Tabelle 10. 3′, 3″-Dinitro-phenolphthalein.

Stufe	λ in mμ	405	436	460	475	492	505	520	535	
8	ε · 10−5	0,0862	0,0737	0,0413	0,0217	0,00898	0,00365	0,00134	0,000459	(Maximal-
	log ε	3,936	3,868	3,616	3,337	2,953	2,562	2,127	1,662	färbung)
14	ε · 10−5	0,0865	0,0908	0,0700	0,0434	0,0220	0,0111	0,00509	0,00225	(Gleichgew.-
	log ε	3,937	3,958	3,845	3,638	3,342	3,045	2,707	2,352	Lösung)

Tabelle 11. 3′, 5′-Dinitro-phenolphthalein.

Stufe	λ in mμ	405	436	460	475	492	505	
8,01	ε · 10−5	0,0523	0,0644	0,0436	0,0250	0,00962	0,00397	(Maximal-
	log ε	3,719	3,809	3,640	3,398	2,983	2,599	färbung)
9,93	ε · 10 - 5	0,0499	0,0645	0,0484	0,0308	0,0144	0,00664	
	log ε	3,698	3,810	3,685	3,489	3,158	2,822	
11,80	ε · 10−5	0,0458	0,0632	0,0541	0,0362	0,0179	0,00891	
	log ε	3,661	3,801	3,733	3,559	3,253	2,950	
12,80	ε · 10−5	0,0426	0,0608	0,0558	0,0379	0,0192	0,0100	
	log ε	3,629	3,784	3,747	3,579	3,283	3,000	
12,80	ε · 10−5	0,0400	0,0614	0,0559	0,0395	0,0208	0,0118	(Gleichgew.-
	log ε	3,602	3,789	3,747	3,597	3,318	3,072	Lösung)

Tabelle 12. 3′, 5′, 3″-Trinitro-phenolphthalein.

Stufe	λ in mμ	405	436	460	475	492	
5,0	ε · 10−5	0,0614	0,0646	0,0362	0,0192	0,00595	(Maximal-färbung I)
	log ε	3,788	3,810	3,559	3,283	2,775	
5,5	ε · 10−5	—	0,0677	0,0391	0,0203	0,00715	
	log ε	—	3,831	3,592	3,308	2,854	
6,0	ε · 10−5	0,0733	0,0785	0,0476	0,0246	0,00930	
	log ε	3,865	3,895	3,678	3,391	2,969	
6,5	ε · 10−5	0,0795	0,0854	0,0512	0,0276	0,0100	
	log ε	3,900	3,932	3,709	3,441	3,000	
7,0	ε · 10−5	—	0,0920	0,0586	0,0311	0,0119	
	log ε	—	3,964	3,768	3,493	3,078	
7,5	ε · 10−5	0,0875	0,0954	0,0620	0,0325	0,0132	
	log ε	3,942	3,980	3,792	3,512	3,121	
8,0	ε · 10−5	0,0952	0,101	0,0644	0,0336	0,0139	(Maximal-färbung II)
	log ε	3,979	4,004	3,809	3,526	3,143	
14	ε · 10−5	0,0813	0,112	0,0942	0,0598	0,0307	(Gleichgew.-Lösung)
	log ε	3,910	4,049	3,974	3,777	3,487	

Tabelle 13. 3′, 5′, 3″, 5″-Tetranitro-phenolphthalein.

Stufe	λ in mμ	405	436	460	475	492	505	520	535	
7,0	ε · 10−5	0,107	0,139	0,0949	0,0483	0,0180	0,00672	0,00183	0,000451	(Maximalfärbung)
	log ε	4,029	4,143	3,977	3,684	3,255	2,827	2,263	1,654	
14	ε · 10−5	0,101	0,146	0,133	0,0864	0,0412	0,0167	0,00581	0,00157	(Gleichgew.-
	log ε	4,004	4,164	4,124	3,937	3,615	3,223	2,764	2,196	Lösung)

Tabelle 14. 3′-Monoamido-phenolphthalein. Stufe 10÷10,5. (Annähernd Maximalfärbung).

λ in mμ	475	492	505	520	535	546	552	562	570	574	578	595	603	610	620
ε · 10−5	0,0821	0,107	0,135	0,170	0,219	0,255	0,280	0,301	0,310	0,319	0,313	0,261	0,211	0,155	0,103
log ε	3,914	4,029	4,130	4,230	4.340	4,407	4,447	4,479	4,491	4,504	4,496	4,417	4,324	4,190	4,013

Tabelle 15. 3′, 3″-Diamido-phenolphthalein. Stufe 10÷10,5. (Annähernd Maximalfärbung).

λ in mμ	505	520	535	546	562	578	595	603	610	615	621	636	651
ε · 10−5	0,0889	0,114	0,150	0,187	0,243	0,293	0,343	0,361	0,371	0,351	0,337	0,244	0,150
log ε	3,949	4,057	4,176	4,272	4,386	4,467	4,535	4,558	4,569	4,545	4,528	4,387	4,176

Tabelle 16. 3′, 5′-Diamido-phenolphthalein. Stufe 10÷10,5. (Annähernd Maximalfärbung).

λ in mμ	475	492	505	520	535	546	552	558	562	566	578	595	610	621
ε · 10−5	0,134	0,157	0,178	0,195	0,212	0,219	0,220	0,225	0,232	0,224	0,216	0.197	0,156	0,121
log ε	4,127	4,196	4,250	4,290	4,326	4,340	4,342	4,352	4,366	4,350	4,335	4,295	4,193	4,083

Tabelle 17. 3′, 5′, 3″-Triamido-phenolphthalein. Stufe 10÷10,5. (Annähernd Maximalfärbung).

λ in mμ	505	520	535	546	562	578	595	603	610	616	621	636	651	666
ε · 10−5	0,103	0,124	0,152	0,173	0,207	0,234	0,263	0,270	0,282	0,283	0,281	0,252	0,181	0,104
log ε	4,013	4,093	4,182	4,238	4,316	4,369	4,420	4,431	4,450	4,452	4,449	4,401	4,258	4,017

Tabelle 18. 3′, 5′, 3″, 5″-Tetraamido-phenolphthalein. Stufe 10 : 10,5. (Annähernd Maximalfärbung).

λ in mμ	546	562	578	595	610	621	636	651
$\varepsilon \cdot 10^{-5}$	0,166	0,199	0,229	0,262	0,286	0,293	0,308	0,279
log ε	4,220	4,299	4,360	4,418	4,456	4,467	4,489	4,446

Tabelle 19. Phenolphthalein-4″-methyläther.*) Stufe 11,1.

λ in mμ	405	436	450	460	475	492	505	552
$\varepsilon \cdot 10^{-5}$	0,000262	0,000367	0,000398	0,000355	0,000262	0,000157	0,0000861	0,0000498
log ε	1,418	1,565	1,600	1,550	1,418	1,196	0,935	0,697

*) Nicht maximale Färbung, sondern z. T. bereits abgeblaßt. Die tiefe Stufe wurde ausschließlich mit Rücksicht auf die Löslichkeitsverhältnisse gewählt.

Tabelle 20. 3′-Nitro-phenolphthalein-4″-methyläther. Stufe 8,0. (Maximalfärbung).

λ in mμ	405	436	460	475	492
$\varepsilon \cdot 10^{-5}$	0,449	0,0349	0,0197	0,00965	0,00400
log ε	3,652	3,543	3,295	2,985	2,602

Tabelle 21. 2-Nitrophenol. Stufe 8,0. (Maximalfärbung).

λ in mμ	405	436	460	475	492
$\varepsilon \cdot 10^{-5}$	0,0438	0,0346	0,0214	0,0120	0,00551
log ε	3,642	3,539	3,330	3,079	2,741

Tabelle 22. 2, 6-Dinitro-phenol. Stufe 7,0. (Maximalfärbung).

λ in mμ	405	436	460	475	492	505
$\varepsilon \cdot 10^{-5}$	0,0621	0,0796	0,0537	0,0275	0,00962	0,00381
log ε	3,793	3,901	3,730	3,439	2,983	2,581

Tabelle 23. Phenol-4, 5, 6, 7-tetrachlor-phthalein. Stufe 11,80. (Maximalfärbung).

λ in mμ	460	475	492	505	520	535	546	562	567	571	573	575	578	595	610
$\varepsilon \cdot 10^{-5}$	0,0661	0,0970	0,143	0,193	0,272	0,361	0,435	0,556	0,582	0,607	0,629	0,619	0,594	0,249	0,0463
log ε	3,820	3,987	4,155	4,286	4,435	4,558	4,639	4,745	4,765	4,783	4,799	4,792	4,774	4,396	3,666

Tabelle 24. Thymol-phthalein. Stufe 11,80. (Maximalfärbung).

λ in mμ	492	505	520	535	546	562	578	587	591	595	602	610	621	635	650
ε · 10 — 5	0,0537	0,0783	0,112	0,160	0,203	0,295	0,381	0,408	0,420	0,416	0,386	0,325	0,233	0,110	0,0353
log ε	3,730	3,894	4,049	4,204	4,308	4,470	4,581	4,611	4,623	4,619	4,587	4,512	4,367	4,041	3,548

Tabelle 25. Bromphenolblau. Stufe 11,80. (Maximalfärbung).

λ in mμ	505	520	535	546	562	578	583	587	591	595	603	611	621
ε · 10 — 5	0,0937	0,138	0,210	0,275	0,371	0,538	0,600	0,641	0,658	0,626	0,443	0,249	0,0999
log ε	3,972	4,140	4,322	4,439	4,569	4,731	4,778	4,807	4,818	4,797	4,646	4,396	4,000

Tabelle 26. Brillantgrün. Wässerige Lösung.

λ in mμ	593	600	608	615	619	624	631	636	641	649	657	665
ε · 10 — 5	0,299	0,382	0,500	0,626	0,686	0,729	0,651	0,530	0,412	0,200	0,0799	0,0347
log ε	4,476	4,582	4,699	4,797	4,836	4,863	4,814	4,724	4,615	4,301	3,903	3,540

Tabelle 27. Phenolphthalein-oxim.

Stufe									
9,0	λ in mμ	405	436	460	475	492	505	520	
	ε · 10 — 5	0,0386	0,0220	0,0105	0,00622	0,00313	0,00165	0,000772	
	log ε	3,587	3,342	3,021	2,794	2,496	2,218	1,888	
13,0	ε · 10 — 5	0,0731	0,0141	0,00277	0,000859	0,000198	—	—	(Maximalfärbung des sekundären Salzes)
	log ε	3,864	3,149	2,443	1,934	1,297	—	—	

Tabelle 28. Phenolphthalein in konzentrierter Schwefelsäure.

λ in mμ	405	436	460	468	475	481	485	492	496	500	505	520	535
ε · 10 — 5	0,111	0,0644	0,226	0,307	0,395	0,494	0,564	0,589	0,602	0,587	0,517	0,223	0,0433
log ε	4,045	3,809	4,354	4,487	4,597	4,694	4,751	4,770	4,780	4,769	4,714	4,348	3,637

Tabelle 29. **Phenolphthalein. $\lambda = 552$ mμ. (Boratstufen).**

Umschlagskurve	Stufe	8,49	8,97	9,44	9,93	10,42	10,80	11,30	11,80
	$\varepsilon \cdot 10-5$	0,00829	0,0479	0,146	0,247	0,299	0,320	0,326	0,327
	α (%)	2,54	14,6	44,7	75,6	91,5	97,9	99,7	100,0
	$p_{H^1/_2}$	10,07	9,74	9,57	9,45	9,37	8,98	8,78	—
Gleichgew.-kurve	$\varepsilon \cdot 10-5$	0,00826	0,0476	0,145	0,242	0,288	0,296	0,252	—
	α (%)	2,53	14,5	44,5	74,0	88,1	90,6	77,1	—

Tabelle 30. **Phenolphthalein. $\lambda = 552$ mμ. (Phosphatstufen).**

Umschlagskurve	Stufe	10,97	11,29	11,77	12,06
	$\varepsilon \cdot 10-5$	0,333	0,335	0,337	0,334
	α (%)	99,4	100,0	100,0	100,0
Gleichgew.-kurve	$\varepsilon \cdot 10-5$	0,288	0,258	0,164	0,0963
	α (%)	86,0	77,0	49,0	28,7

Tabelle 31. **3′-Monochlor-phenolphthalein. $\lambda = 556$ mμ.**

Umschlagskurve	Stufe	8,49	8,97	9,48	9,94	10,42	10,65	11,30	11,80
	$\varepsilon \cdot 10-5$	0,0124	0,0435	0,105	0,159	0,193	0,201	0,213	0,215
	α (%)	5,77	20,2	48,8	74,0	89,8	93,5	99,1	100,0
	$p_{H^1/_2}$	9,70	9,57	9,50	9,49	9,46	9,49	9,26	—
Gleichgew.-kurve	$\varepsilon \cdot 10-5$	0,0124	0,0435	0,103	0,155	0,171	0,170	0,134	0,0691
	α (%)	5,77	20,2	47,9	72,1	79,5	79,1	62,3	32,1

Tabelle 32. **3′, 3″-Dichlor-phenolphthalein. $\lambda = 566$ mμ.**

Umschlagskurve	Stufe	7,80	7,94	8,00	8,49	8,94	9,44	9,93	10,40	10,80	11,30	11,85
	$\varepsilon \cdot 10-5$	0,00907	0,0120	0,0136	0,0258	0,0346	0,0394	0,0412	0,0417	0,0419	0,0416	0,0417
	α (%)	21,6	28,7	32,5	61,6	82,6	94,0	98,3	99,8	100,0	100,0	100,0
	$p_{H^1/_2}$	8,36	8,34	8,32	8,28	8,29	8,25	8,17	—	—	—	—
Gleichgew.-kurve	$\varepsilon \cdot 10-5$	—	—	—	—	—	—	0,0373	0,0348	0,0261	0,0160	0,00513
	α (%)	—	—	—	—	—	—	89,0	83,1	62,3	38,2	12,2

Tabelle 33. 3′, 5′-Dichlor-phenolphthalein. $\lambda = 560$ mμ.

Umschlags-kurve	Stufe	8,03	8,49	8,97	9,44	9,93	10,40	10,65	11,30	11,80	12,14
	$\varepsilon \cdot 10-5$	0,00157	0,00432	0,0104	0,0200	0,0285	0,0328	0,0341	0,0357	0,0352	0,0332
	α (%)	4,40	12,1	29,1	56,0	79,8	91,9	95,5	100,0	(98,6)	(93,0)
	$p_{H^1/_2}$	9,34	9,35	9,36	9,34	9,33	9,35	9,32	—	—	—
Gleichgew.-kurve	$\varepsilon \cdot 10-5$	—	—	—	—	—	—	0,0248	0,0132	0,00561	0,00294
	α (%)	—	—	—	—	—	—	69,5	37,0	15,7	8,23

Tabelle 34. 3′, 5′, 3″-Trichlor-phenolphthalein. $\lambda = 570$ mμ.

Umschlags-kurve	Stufe	7,80	8,00	8,49	8,97	9,44	9,93	10,40	10,65
	$\varepsilon \cdot 10-5$	0,00653	0,00905	0,0152	0,0192	0,0210	0,0220	0,0220	—
	α (%)	29,7	41,1	69,1	87,3	95,5	100,0	100,0	—
	$p_{H^1/_2}$	8,17	8,16	8,14	8,13	8,11	—	—	—
Gleichgew.-kurve	$\varepsilon \cdot 10-5$	—	—	0,0152	0,0192	0,0208	0,0199	0,0178	0,0126
	α (%)	—	—	69,1	87,3	94,6	90,5	80,9	57,3

Tabelle 35. 3′, 5′, 3″, 5″-Tetrachlor-phenolphthalein. $\lambda = 580$ mμ.

Umschlags-kurve	Stufe	7,25	7,56	8,06	8,49	8,97	9,44	9,93	10,40	10,65
	$\varepsilon \cdot 10-5$	0,00151	0,00176	0,00194	0,00204	0,00203	0,00204	0,00203	0,00202	0,00202
	α (%)	74,0	86,3	95,1	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
	$p_{H^1/_2}$	6,80	6,76	6,77	—	—	—	—	—	—
Gleichgew.-kurve	$\varepsilon \cdot 10-5$	—	—	—	—	0,00203	0,00189	0,00157	0,00120	0,000696
	α (%)	—	—	—	—	100,0	92,7	77,0	58,8	34,1

Tabelle 36. 3′-Mononitro-phenolphthalein. $\lambda = 436$ mμ. (Nitrophenol-Umschlag).

Stufe	6,40	6,60	6,80	7,00	7,20	7,40	7,60	8,00	8,50
$\varepsilon \cdot 10-5$	0,0199	0,0233	0,0265	0,0292	0,0315	0,0330	0,0342	0,0352	0,0355
α (%)	55,4	64,9	73,8	81,3	87,7	91,9	95,3	99,2	100,0
$p_{H^1/_2}$	6,31	6,33	6,35	6,36	6,35	6,35	6,29	—	—

Tabelle 37. 3′, 3″-Dinitro-phenolphthalein. $\lambda = 436$ mμ. (Nitrophenol-Umschlag).

Stufe	6,82	6,92	7,00	7,50	8,00
$\varepsilon \cdot 10-5$	0,0515	0,0610	0,0648	0,0731	0,0738
α (%)	69,8	82,6	87,8	99,0	100,0
$p_{H^1/_2}$	6,45	6,25	6,13	—	—

Tabelle 38. 3′, 5′-Dinitro-phenolphthalein. $\lambda = 436$ mμ. (Nitrophenol-Umschlag).

Stufe	3,00	3,50	4,00	4,50	5,00
$\varepsilon \cdot 10-5$	0,0417	0,0540	0,0591	0,0616	0,0625
α (%)	66,7	86,4	94,6	98,6	100,0
$p_{H^1/_2}$	2,70	2,70	2,76	2,66	—

Tabelle 39. 3′, 5′, 3″-Trinitro-phenolphthalein. $\lambda = 436$ mμ.

	1. Nitrophenol-Umschlag.*)				2. Nitrophenol-Umschlag.					
Stufe	3,50	4,00	4,50	5,00	5,50	6,00	6,50	7,00	7,50	8,00
$\varepsilon \cdot 10-5$	0,0574	0,0622	0,0638	0,0646	0,0677	0,0785	0,0854	0,0920	0,0954	0,101
α (%)	88,9	96,3	98,8	100,0	8,52	38,2	57,2	75,3	84,6	100,0
$p_{H^1/_2}$	2,60	2,58	2,58	—	6,53	6,21	6,37	6,52	6,76	—

*) Dieses Phthalein zeigt die Umschläge eines Dinitro- und eines Mononitro-phenols vollkommen getrennt nacheinander. Die Berechnung der Halbwertstufe des zweiten Umschlages geschah so, daß von allen ε-Werten in den Stufen 5,50 ÷ 8,00 der ε-Wert für Stufe 5,00 abgezogen wurde. Die so für die einzelnen Stufen erhaltenen Differenzen geben, durch die für Stufe 8,00 geltende dividiert, die Umschlagsgrade α des zweiten Umschlages.

Tabelle 40. 3′, 5′, 3″, 5″-Tetranitro-phenolphthalein. $\lambda = 436$ mμ. (Nitrophenol-Umschlag).

Stufe	2,50	3,00	3,50	4,00	4,50	5,00
$\varepsilon \cdot 10-5$	0,0670	0,101	0,121	0,135	0,136	0,139
α (%)	48,2	72,7	87,1	97,1	97,9	100,0
$p_{H^1/_2}$	2,53	2,57	2,67	2,48	—	—

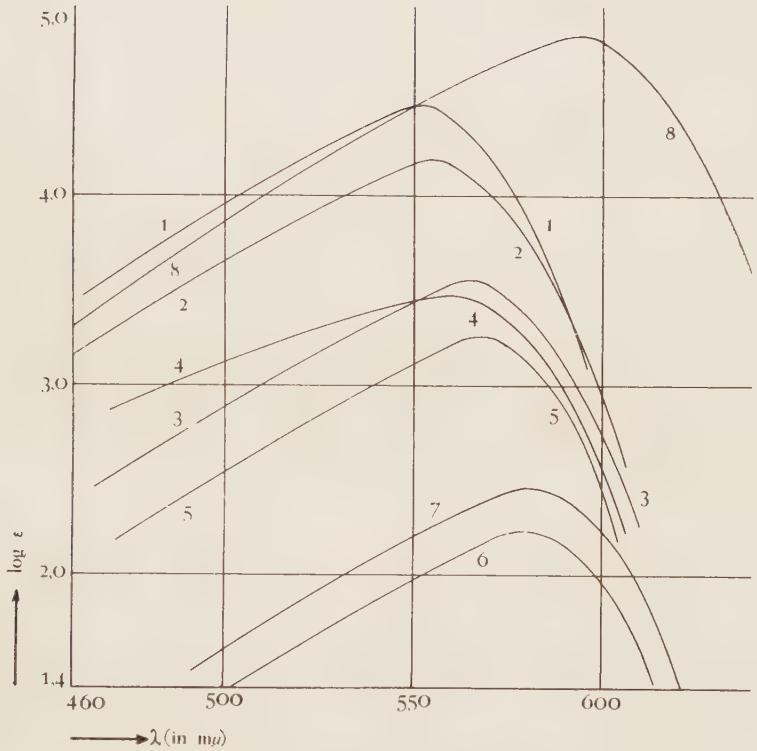


Abb. 1.

Phenolphthalein (1)
3′-Chlor-phenolphthalein (2)
3′, 3″-Dichlor-phenolphthalein (3)
3′, 5′-Dichlor-phenolphthalein (4)
3′, 5′, 3″-Trichlor-phenolphthalein (5)
3′, 5′, 3″, 5″-Tetrachlor-phenolphthalein (6)
3′, 5′, 3″, 5″-Tetrabrom-phenolphthalein (7)
3′, 5′, 3″, 5″-Tetrabrom-phenolphthalein-äthylester (8)

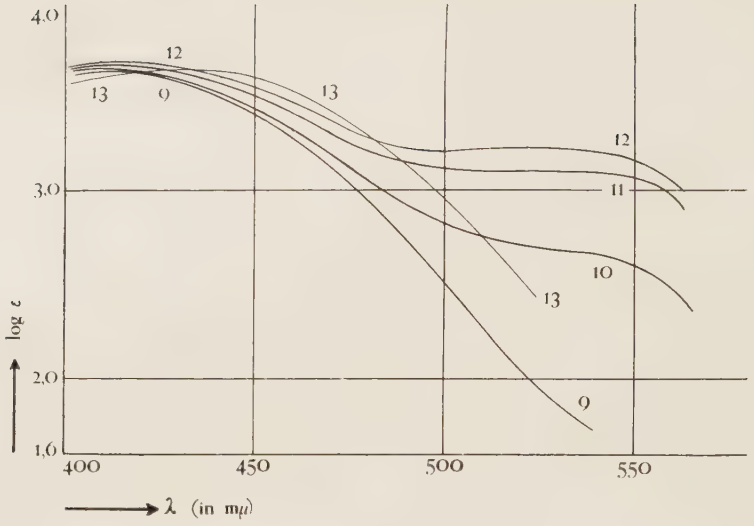


Abb. 2
3′-Mononitro-phenolphthalein.
Stufe 8,01 (9) Stufe 8,97 (10)
Stufe 9,93 (11) Stufe 11,30 (12) Stufe 14 (13)

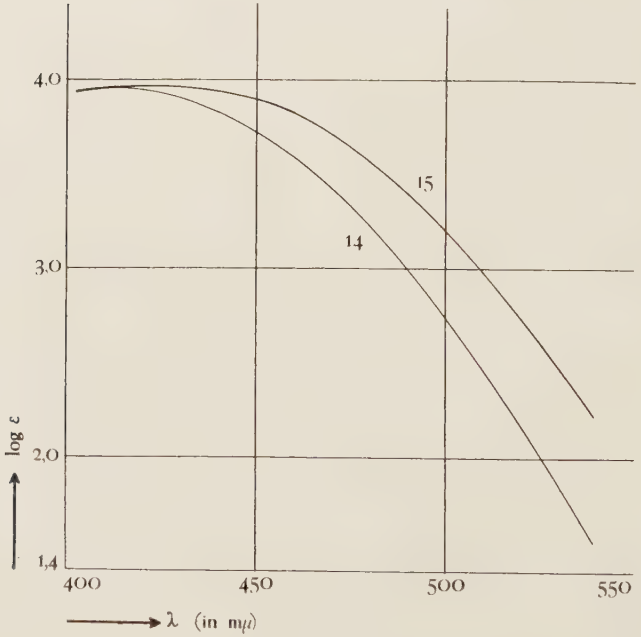


Abb. 3.
3′, 3″-Dinitro-phenolphthalein.
Stufe 8 (14) Stufe 14 (15)

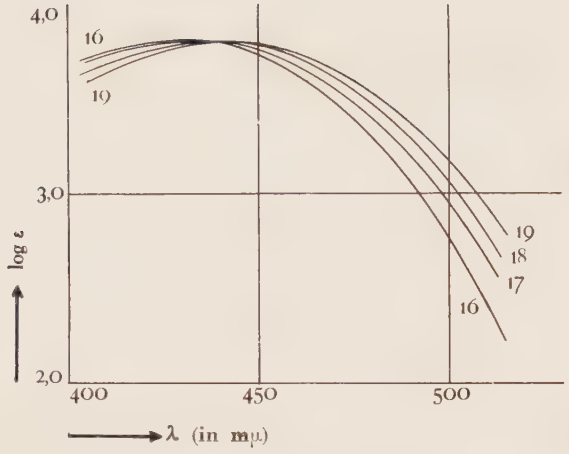


Abb. 4.
3′, 5′-Dinitro-phenolphthalein.
Stufe 8,01 (16)
Stufe 9,93 (17)
Stufe 11,80 (18)
Stufe 12,80 (19)

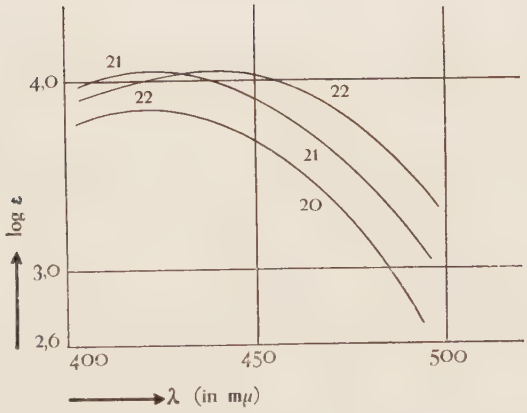


Abb. 5.
3′, 5′, 3″-Trinitro-phenolphthalein.
Stufe 5,0 (20)
Stufe 8,0 (21)
Stufe 14,0 (22)

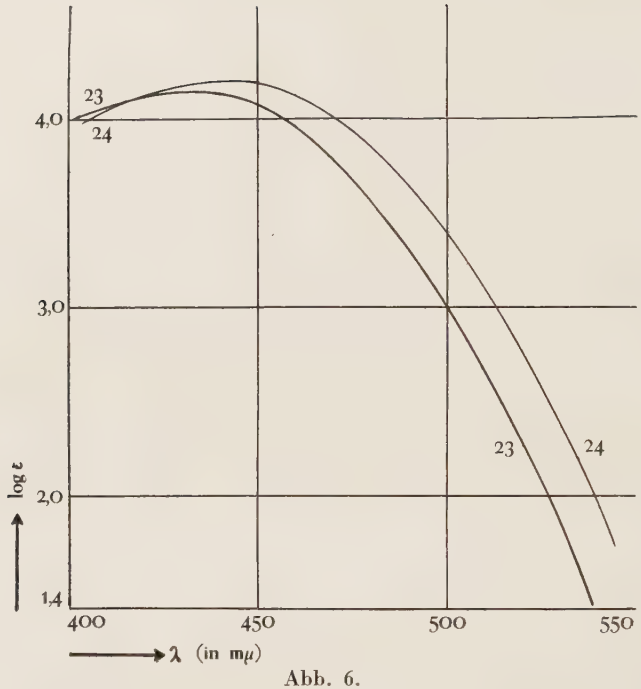


Abb. 6.

3′, 5′, 3″, 5″-Tetranitro-phenolphthalein. Stufe 7 (23) Stufe 14 (24)

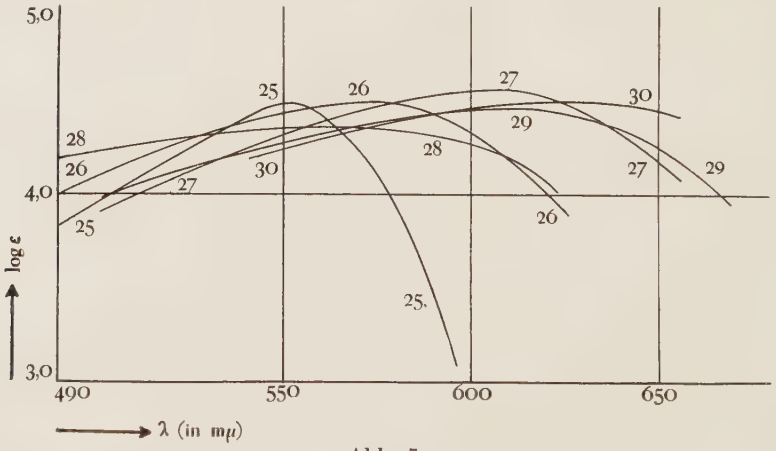


Abb. 7.

Phenolphthalein. (25)
3′-Monoamido-phenolphthalein. (26)
3′, 3″-Diamido-phenolphthalein. (27)
3′, 5′-Diamido-phenolphthalein. (28)
3′, 5′, 3″-Triamido-phenolphthalein. (29)
3′, 5′, 3″, 5″-Tetraamido-phenolphthalein. (30)

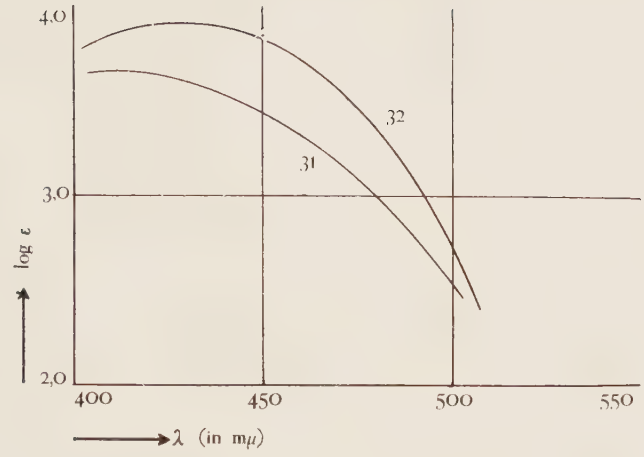


Abb. 8.
2-Nitrophenol (31) 2,6-Dinitrophenol (32)

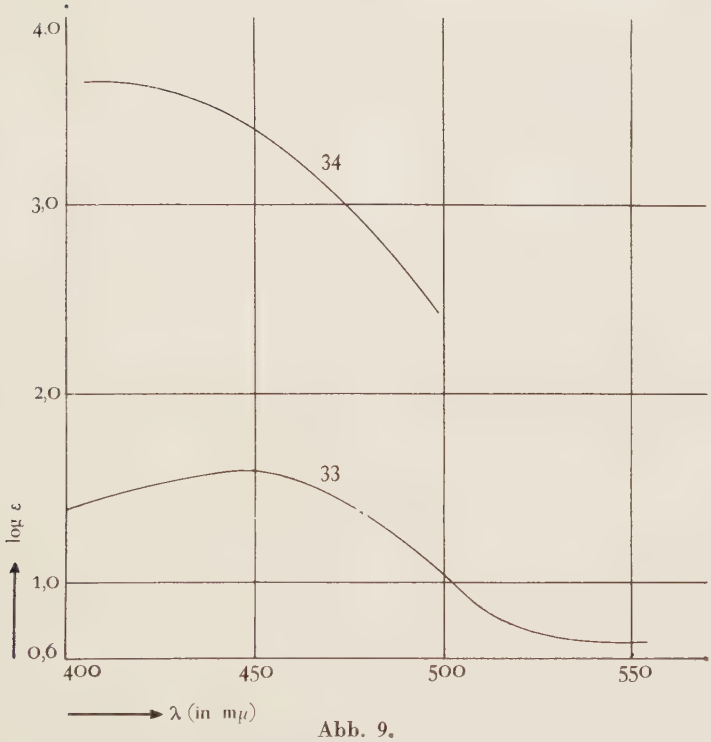


Abb. 9.
Phenolphthalein-4″-methyläther. (33)
3′-Nitro-phenolphthalein-4″-methyläther. (34)

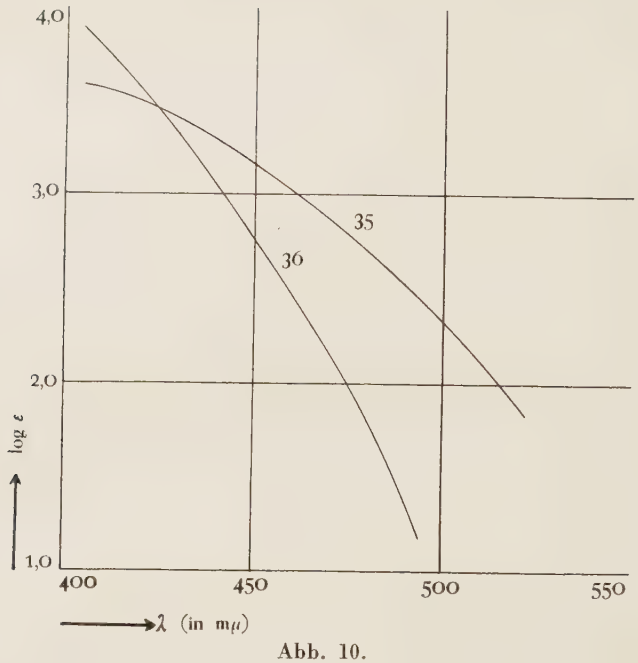


Abb. 10.
Phenolphthalein-oxim.
Stufe 9 (35) Stufe 13 (36)

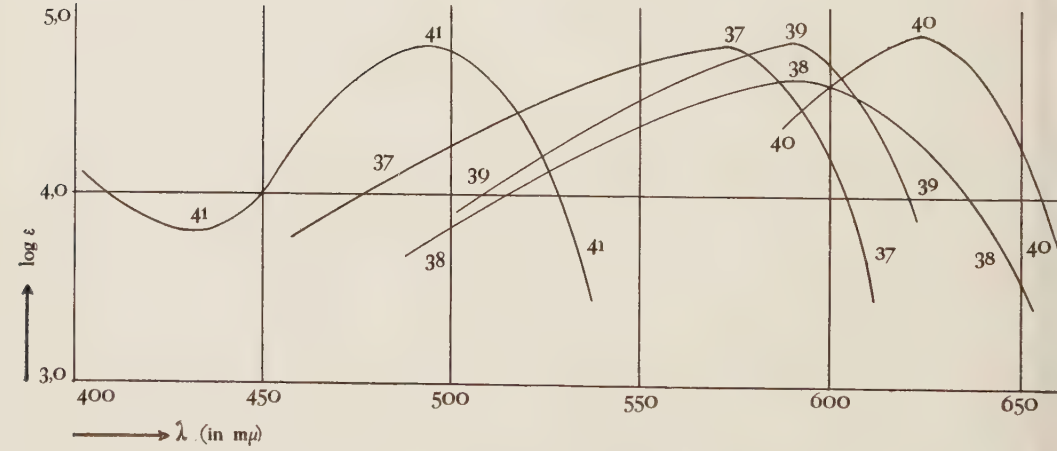


Abb. 11.

Phenol-4, 5, 6, 7-tetrachlor-phthalein.	(37)
Thymolphthalein.	(38)
Bromphenolblau.	(39)
Brillantgrün.	(40)
Phenolphthalein in Schwefelsäure.	(41)

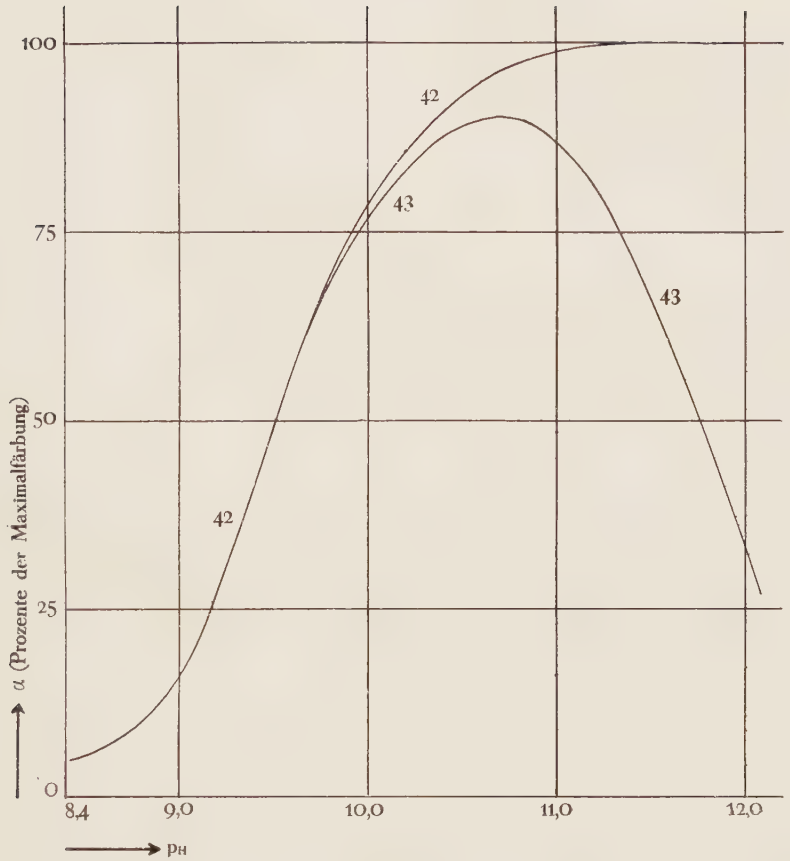


Fig. 12.
Phenolphthalein
Umschlagskurve (42)
Gleichgewichtskurve (43)

V. Theoretische Folgerungen.

a) Die Chinonphenolat-Theorie von Acree.

1. Der Einfluß von Substituenten auf die Lage des Absorptionsmaximums.

Die im vorigen Abschnitt mitgeteilten Ergebnisse der Absorptionsmessungen ermöglichen eine Stellungnahme zu der Chinonphenolat-Theorie von verschiedenen Gesichtspunkten aus. Bereits von E. Vogt[36]) ist der Einfluß hervorgehoben worden,

[36]) a. a. O.

den die Einführung von Halogenatomen in die Seitenringe des Phenolphthaleins auf die Lage des Absorptionsmaximums ausübt. Während die Beobachtung der Farbe der alkalischen Lösungen mit unbewaffnetem Auge einen starken Einfluß der Halogen-Substitution erst beim Eintritt des ersten Halogenatoms in den zweiten Phenolrest erkennen läßt, fand V o g t bei der Aufnahme der Absorptionskurven mit Hilfe des Spektralphotometers, daß es sich in Wirklichkeit um eine ganz gesetzmäßige Verschiebung der Wellenlänge des Maximums nach längeren Wellen zu handelt. Die V o g t schen Messungen sind allerdings infolge ungenügender Reinheit der untersuchten Phthaleine und wohl auch wegen der ungenügenden Monochromasie des zur Messung verwandten Lichtes nur bedingt richtig; es seien daher im folgenden nur die Ergebnisse der eigenen Messungen berücksichtigt. Aus ihnen ergibt sich, daß für die jetzt vollständig vorliegende Reihe der Chlor-phenolphthaleine strenge Additivität gilt. Tab. 41 läßt dies deutlich erkennen. Unter λ sind die gemessenen Werte der Wellenlänge des Maximums, unter $\Delta\lambda$ ihre Verschiebung gegenüber dem für Phenolphthalein geltenden Werte angegeben.

Tabelle 41.

	Ph.	3′— Cl–Ph.	3′, 5′— Cl–Ph.	3′, 3″— Cl–Ph.	3′, 5′, 3″— Cl–Ph.	3′, 5′, 3″, 5″— Cl–Ph.
λ in mμ	552	556	560	566	570	580
$\Delta\lambda$ in mμ	—	4	8	14	18	28

Man kommt zu einer vollständigen Berechnung der Lage der Maxima, wenn man für ein Chloratom im ersten Phenolrest $\Delta\lambda = 4$ mμ, für ein Chloratom im zweiten Phenolrest $\Delta\lambda = 10$ mμ setzt. Diese überraschende Additivität gilt allerdings möglicherweise nicht so streng, wie es nach vorstehendem scheint, da die teilweise nur kleinen Beträge der Verschiebung bei der ziemlich flachen Ausbildung der Maxima schon nahe an der Grenze der Meßgenauigkeit des Spektralphotometers liegen.

Die Chinontheorie läßt erwarten, daß die Substitution durch Halogenatome im ersten Phenolrest ohne Einwirkung auf die Farbe ist, da z u n ä c h s t der noch halogenfreie Phenolrest sich chinoid umlagern wird; denn die Salzbildung wird wegen der Ueberlegenheit des halogenhaltigen Phenolrestes über den halogenfreien hinsichtlich der Stärke als Säure zunächst an ersterem erfolgen, so daß für die tautomere Umlagerung zur chinoiden Carbonsäureform im wesentlichen nur noch der Wasserstoff des nicht ionisierten halogenfreien Phenolrestes zur Verfügung steht. Eine Einwirkung der Halogenatome auf den als Chromophor wirkenden halogenfreien Chinonring ist in diesem Falle bei der verhältnismäßig großen Entfernung beider Ringe kaum anzu-

nehmen. Erst die Einführung von Halogen in den zweiten Phenolrest trifft den Chinonring und ändert seinen Sättigungszustand und damit seinen Einfluß auf die Farbe der Molekel. Stützen schon diese tatsächlich gefundenen, den Voraussagen der Chinontheorie widersprechenden Ergebnisse die Annahme, daß beide Phenolreste, wenn auch wohl in verschiedenem Grade, an dem Zustandekommen der Farbe beteiligt sind, so ist dies in noch größerem Maße der Fall, wenn man auch die Messungen an den Amidophenolphthaleinen (Tab. 14—18) heranzieht. Diese lassen zunächst den bedeutend stärkeren Einfluß der Einführung der Amidogruppe erkennen; hier ergibt sich bereits (Tab. 42) für eine Amidogruppe $\Delta\lambda = 22$ mμ, und die Verschiebung erreicht für vier Gruppen den überraschend hohen Wert von 84 mμ, einen Betrag, der durch keine andere Substitution auch nur annähernd erzielt wird.

Tabelle 42.

	Ph.	3′,— NH_2–Ph.	3′, 5′— NH_2–Ph.	3′, 3″— NH_2–Ph.	3′, 5′, 3″— NH_2–Ph.	3′, 5′, 3″, 5″— NH_2–Ph.
λ in mμ	552	574	562	610	616	636
$\Delta\lambda$ in mμ	—	22	10	58	64	84

Die strenge Additivität, wie sie bei den Chlor-phenolphthaleinen galt, ist hier nicht mehr anzutreffen; auffällig ist besonders das Verhalten des unsymmetrischen 3′, 5′-Diamido-phenolphthaleins, bei dem die zweite eintretende Amidogruppe einen hypsochromatischen Einfluß gegenüber dem Monoamidophthalein ausübt. Allgemein wurde beobachtet, daß die unsymmetrischen disubstituierten Phthaleine leicht Abweichungen vom additiven Verhalten zeigen, die sich bisher noch nicht haben erklären lassen, die aber möglicherweise in der starken Unsymmetrie des Molekelbaues begründet sind.

Aus beiden Messungsreihen geht jedoch mit aller Deutlichkeit hervor, daß nicht nur ein einziger Phenolrest durch seine Umlagerung zu einem Chinonring die tiefe Phthaleinfarbe hervorruft, sondern daß hierzu das Zusammenwirken beider Phenolreste in irgendeiner Weise erforderlich ist, ein Ergebnis, das sich mit der Acree schen Theorie durchaus in Einklang befindet.

Auch die dritte untersuchte Gruppe substituierter Phthaleine, die der Nitro-phenolphthaleine, zur Entscheidung der vorliegenden Frage heranzuziehen, erwies sich leider als unmöglich. Hier herrschen völlig andere, aber an sich auch wieder äußerst interessante Verhältnisse, auf die später noch einzugehen sein wird. Es sei hier nur bemerkt, daß bei ihnen die zum Phenolhydroxyl o-ständigen Nitrogruppen ein Verhalten bedingen, das dem der Nitrophenole entspricht, während vom Phthaleincharakter nichts mehr zu erkennen ist.

2. Die Fähigkeit zur Oximbildung und ihre Auswertung.

Konnte schon durch die Feststellung der Aenderung in der Lage des Absorptionsmaximums die Chinonphenolat-Theorie stark gestützt werden, so ergaben sich von einem ganz anderen Ausgangspunkte her noch weit zuverlässigere Beweise für ihre Gültigkeit.

Bei der Darstellung der verschiedenen substituierten Phenolphthaleine wurden auch deren Oxime hergestellt, einmal, um die nötigen substituierten p′-Oxy-benzoyl-o-benzoesäuren zu erhalten, dann aber auch, um durch die mit verdünnten Säuren erfolgende Spaltung der Oxime Rückschlüsse auf die Stellung der Substituenten in den betreffenden Phthaleinen ziehen zu können. Hierbei ergab sich, daß diejenigen Phthaleine, in denen der zum Phenolhydroxyl o-ständige Wasserstoff ganz oder zum Teil durch Chlor, Brom oder die Amidogruppe ersetzt ist, unter den gleichen Bedingungen wie Phenolphthalein[37]) ohne Ausnahme glatt und in fast theoretischer Ausbeute Oxime liefern. Ein anderes Bild zeigen jedoch diejenigen Phthaleine, die an den gleichen Stellen der Molekel Nitrogruppen tragen. Es wurde nämlich gefunden, daß zwar das 3′-Nitro- und das 3′, 5′-Dinitro-phenolphthalein ganz glatt in Oxime übergingen, daß dagegen die Darstellung von Oximen des 3′, 3″-Dinitro-, des 3′, 5′, 3″-Trinitro- und des 3′, 5′, 3″, 5″-Tetranitrophenolphthaleins auch unter vielfacher Abänderung der Versuchsbedingungen nicht möglich war. Die Darstellung von Oximen des symmetrischen Dinitro- und des Tetranitro-phenolphthaleins ist übrigens schon von P. Friedländer und A. Stange[38]) versucht worden, aber gleichfalls ohne Erfolg.

Die überraschende Tatsache, daß einige Nitro-phenolphthaleine Oxime bilden, andere dagegen nicht, läßt zunächst erkennen, daß das Hydroxylamin nicht in irgendeiner Weise im Laktonring angreift, da dieser allen 5 Phthaleinen gemeinsam ist. Auch die schon von vornherein unwahrscheinliche Annahme, daß das Hydroxylamin auf die in stark alkalischer Lösung vorhandene Carbinol-carbonsäureform einwirkt, ist abzulehnen, denn diese kann natürlich ebenfalls von allen Phthaleinen gebildet werden; aus denselben Gründen muß man auch einen evtl. Einfluß der bloßen Gegenwart von Nitrogruppen in der Molekel auf die Reaktion verneinen.

Es bleibt dann nur noch übrig, das Oxim von der p-chinoiden Form der Phthaleine abzuleiten und die Verschiedenheit der beiden Reihen von Nitro-Derivaten in dem Umstande zu suchen, daß die oximbildenden einen Phenolrest besitzen, der von Nitrogruppen noch frei ist, während bei den anderen beide Phenolreste Nitrogruppen tragen. Das führt zu einer einleuchten-

[37]) Siehe P. Friedländer: B. *26*, 176 (1893).
[38]) B. *26*, 2260 (1893).

den Erklärung für ihr Verhalten: Die Oximbildung erfolgt in alkalischer Lösung, in der die Nitrophenole — und zu diesen muß man ja auch die Nitro-phenolphthaleine rechnen — vorwiegend in der aci-Form vorhanden sind. Enthalten dann beide Phenolreste Nitrogruppen, so wird der Wasserstoff der beiden Phenolhydroxyle (unter o-chinoider Umlagerung) zur Bildung der =NOOH-Gruppen verbraucht, steht also beim Uebergange zu tieferen p_H-Gebieten nicht mehr zur Aufspaltung des Laktonringes, d. h. zur Umwandlung in die p-chinoide Form, zur Verfügung. Eine Oximbildung kann dann also nicht mehr erfolgen, falls eben die oben eingeführte Annahme, daß die Oxime aus den p-chinoiden Formen entstehen, zutrifft. Letztere Annahme — sie wurde bereits von Friedländer für die Formulierung des Phenolphthaleinoxims ausgesprochen — wird noch durch die weitere Beobachtung gestützt, daß die schwach alkalischen Lösungen der oximbildenden Nitro-phenolphthaleine einen gelblich-roten Farbton besitzen, der sich von dem der Nitro-phenolsalze und dem sehr ähnlichen der Salze von nicht oximbildenden Nitro-phenolphthaleinen deutlich unterscheidet.

Eine Möglichkeit, den angenommenen Verlauf der Reaktion zu prüfen, ist dann gegeben, wenn es gelingt, ein rein chinoides Phthalein herzustellen. Diese Voraussetzung wird von dem chinoiden Aethylester des 3′, 5′, 3″, 5″-Tetrabrom-phenolphthaleins von R. Nietzki und E. Burckhardt[39]) erfüllt. Ist von diesem Ester ein Oxim darstellbar, so ist damit bewiesen, daß die Oximbildung von der chinoiden Form aus erfolgt. Natürlich muß dabei die Möglichkeit einer Verseifung des Esters sorgfältig ausgeschlossen werden, da ja auch das dabei entstehende Tetrabrom-phenolphthalein ein Oxim zu bilden vermag. Zu diesem Zwecke wurde durchweg in $^1/_{20}$ molarer Boraxlösung gearbeitet, d. h. etwa in Stufe 9,2, so daß die Hydroxylionenkonzentration nur rund 10^{-5} molar war. Der Nachweis des Esteroxims wurde so geführt, daß eine Lösung des Esters in passender Konzentration mit Hydroxylamin zusammengebracht und die Abnahme des Extinktionskoeffizienten des Esters bestimmt wurde. Benutzt wurde dazu das Licht der gelben Quecksilberlinie ($\lambda = 578$ mμ), das einerseits vom Ester nahezu maximal absorbiert wird, andererseits durch das Esteroxim und das aus dem Ester durch evtl. Verseifung entstehende Tetrabrom-phenolphthalein praktisch ungeschwächt hindurchgeht; man kann also die Abnahme des Extinktionskoeffizienten proportional der Abnahme der Esterkonzentration setzen. Da aus räumlichen Gründen[40]) der Ester höchstens in einer Kon-

[39]) B. *30*, 175 (1897).

[40]) Der Ester zeigt in alkalischen Lösungen eine so intensive Farbe, daß andernfalls die zu benutzenden Schichtdicken unter 2 mm liegen.

zentration von 10^{-5} molar angewandt werden darf, wurde die Konzentration des Hydroxylamins erheblich größer gewählt, um angemessene Reaktionsgeschwindigkeiten zu erhalten. Dadurch wurde die Reaktion gleichzeitig pseudounimolekular; die nach der Gleichung für unimolekulare Reaktionen berechneten Konstanten enthalten also noch die Hydroxylamin-Konzentration als Faktor. Wegen der Schwerlöslichkeit des Esters in Wasser wurde den Lösungen 4 Prozent Alkohol zugefügt. Von den ausgeführten Versuchsreihen sei in der folgenden Tabelle 43 nur eine angeführt, bei der die Konzentration an Hydroxylamin $^1/_{2000}$ molar war, so daß sich das Molverhältnis NH_2OH : Ester zu 50 ergibt. Die Messung erfolgte bei 26°; unter K′ ist die aus der Gleichung für pseudounimolekulare Reaktionen berechnete scheinbare Konstante angegeben. Aus dem Mittelwert K′ = 0,00405 wurde rückwärts der zu jeder einzelnen Zeit gehörende Extinktionskoeffizient berechnet; die so erhaltenen Werte sind unter $\varepsilon_{ber.}$ angegeben und weichen nur innerhalb der Meßfehler von den gefundenen ab. Die Reaktionszeiten sind in Minuten ausgedrückt. Die Messungen, für die je etwa 20 Sek. nötig waren, wurden so ausgeführt, daß 10 Sek. vor Ende jedes Zeitintervalls der erste Winkel abgelesen wurde. Die Zeitfehler wurden so auf ein Minimum reduziert; sie sind am größten zu Beginn der Versuchsreihe.

Tabelle 43.

t (Min)	$\varepsilon_{gef.}$	K′	$\varepsilon_{ber.}$	$\varepsilon_{ber.} - \varepsilon_{gef.}$ (in %)
0	0,448	—	—	—
3	0,440	0,00260	0,436	−0,9
6	0,420	0,00468	0,424	+0,9
10	0,408	0,00406	0,408	±0,0
14	0,395	0,00391	0,393	−0,5
18	0,372	0,00449	0,379	+1,8
22	0,360	0,00432	0,365	+1,4
26	0,353	0,00398	0,352	−0,3
30	0,333	0,00430	0,339	+1,8
38	0,318	0,00392	0,314	−1,3
41	0,305	0,00425	0,306	+0,3
46	0,294	0,00398	0,292	−0,7
50	0,280	0,00408	0,281	+0,4
55	0,268	0,00406	0,268	±0,0
60	0,259	0,00397	0,256	−1,2
65	0,243	0,00409	0,244	+0,4

Mittelwert der Konstanten 0,00405.

Um zu untersuchen, ob das Ergebnis durch die Verseifung des Esters gestört worden ist, wurde ein Parallelversuch mit der gleichen Lösung unternommen, bei dem nur das Hydroxylamin fortgelassen war. Alle anderen Versuchsbedingungen waren dieselben. Das Ergebnis enthält Tabelle 44.

Tabelle 44.

Temp.	t (Min)	ε	K′
21°	0	0,193	—
	930	0,124	0,000207
	1350	0,102	0,000205
	2350	0,0625	0,000208
Mittelwert der Konstanten			0,000207
26°	0	0,459	—
	90	0,434	0,000270
	120	0,425	0,000278
	150	0,418	0,000271
Mittelwert der Konstanten			0,000273.

Aus beiden Mittelwerten der Tabelle 44 ergibt sich der Temperaturkoeffizient der Verseifung (für $\Delta T = 10^0$) zu 1,74, ein Wert, der dem für Aethylacetat geltenden (1,89) nahekommt. Die Messungen lassen deutlich erkennen, daß die Verseifung nur eine untergeordnete Rolle spielen kann, da sie nur mit etwa $^1/_{15}$ der Oximbildungsgeschwindigkeit verläuft.

Es ist also bewiesen, daß der chinoide Ester tatsächlich ein Oxim bilden kann, und daß somit die oben abgeleitete Anschauung berechtigt ist. Auch die Eigenschaften des nach demselben Prinzip in größerer Menge dargestellten Esteroxims sprechen dafür, daß es sich bei der untersuchten Reaktion nicht etwa um die Oximierung des durch Verseifung gebildeten Tetrabrom-phenolphthaleins handelt. Insbesondere gelang einwandfrei der Nachweis der Aethylgruppe in dem Oxim durch Verseifen mit verdünnter Schwefelsäure und Nachweis des gebildeten Aethylalkohols nach dem Abdestillieren durch Ueberführen in Jodoform.

Als ein weiterer Beweis für die Richtigkeit der oben dargelegten Anschauungen möge noch Folgendes dienen: Ist tatsächlich die Besetzung der o-Stellung zum Phenolhydroxyl mit einer Nitrogruppe imstande, die Umlagerung des Phenolrestes zum p-Chinonring zu verhindern, so ist zu erwarten, daß auch Verätherung der zweiten Hydroxylgruppe des 3′-Mononitro-phenolphthaleins die Fähigkeit zur p-chinoiden Umlagerung und damit auch zur Oximbildung aufhebt. Zu diesem Zweck wurde der 3′-Nitro-phenolphthalein-4″-methyläther dargestellt, der auch tatsächlich die erwartete Eigenschaft zeigte. Es gelang nicht, ein Oxim dieses Aethers zu erhalten, vielmehr konnte bei der Oximierung nur das unveränderte Ausgangsmaterial zurückgenommen werden. Sein Reduktionsprodukt dagegen, der 3′-Amido-phenolphthalein-4″-methyläther, gab unter denselben Bedingungen wie Phenolphthalein ganz glatt ein Oxim in einer Ausbeute von 77 Prozent der Theorie. Diese Versuche beweisen schlagend, daß die bloße Gegenwart von Nitro- oder Alkoxyl-Gruppen die Oximierung nicht stört, daß jedoch

Nitrogruppen in o-Stellung zum Phenolhydroxyl dessen Wasserstoffatom zur Wanderung an die Carboxylgruppe unfähig machen und damit die Bildung p-chinoider Formen verhindern.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß nur dann die Bildung eines Oxims stattfinden kann, wenn für das betreffende Phthalein die Möglichkeit zu p-chinoider Umlagerung besteht. Umgekehrt läßt sich also schließen, daß immer dann, wenn dem Phenolphthalein-oxim ähnliche Oxime gebildet werden, die Lösung p-chinoide Molekeln enthält. Dies ist z. B. der Fall bei dem von R. Meyer und S. M. Kissin[41]) untersuchten Oxy-diphenyl-phthalid, das sich nur durch den Ersatz eines Phenolhydroxyls durch Wasserstoff vom Phenolphthalein unterscheidet. Nun ist die schwach alkalische Lösung dieses Stoffes gelb; es liegt also nahe, anzunehmen, daß bloße p-Chinonbildung gelbe Farbe bedingt, während die tiefen Farbtöne der typischen Phthaleinumschläge im Sinne der Chinonphenolat-Theorie von einem anderen Chromophor hervorgerufen werden. Dasselbe müßte nun aber vor allem für den Monomethyläther des Phenolphthaleins gelten, da ja die Einführung der Alkoxyl-Gruppe an dieser Stelle keinen wesentlichen Einfluß auf die Farbe ausüben kann. Für diesen schon vielfach untersuchten Stoff[42]) ist aber bisher immer die Farbe der alkalischen Lösung als rot bis violett-rot, wenn auch von geringerer Intensität als bei Phenolphthalein, angegeben worden. Auch wir fanden bei dem Aether selbst nach wiederholtem Umkristallisieren aus Essigsäureäthylester eine deutliche, wenn auch schwache Rotfärbung. Erst der Ersatz dieser Reinigungsmethode durch eine öftere Behandlung mit kochender Sodalösung ließ die Rotfärbung verschwinden. Das so gereinigte und zum Schluß noch aus Xylol umkristallisierte Produkt löst sich dann in schwachen Alkalien mit rein gelber Farbe, so daß die Ansicht von Green und King, die schwache Rotfärbung sei durch Spuren von Phenolphthalein bedingt, ihre Bestätigung findet. Sehr deutlich gehen diese Verhältnisse aus der Aufnahme der Absorptionskurve hervor (Tab. 19, Abb. 9). Diese zeigt ein flaches Maximum in der Gegend von 450 mμ und fällt dann nach längeren Wellen zu regelmäßig ab. Aus dem geringen bei 552 mμ noch vorhandenen Extinktionskoeffizienten läßt sich der mögliche Höchstgehalt des untersuchten Präparates an Phenolphthalein berechnen; unter der (unwahrscheinlichen) Annahme, daß hier die Absorption des Phenolphthalein-methyläthers gleich Null gesetzt werden kann, ergibt sich ein Wert von etwa 0,02 %, also ein verschwindend geringer Betrag. Die Intensität der gelben Lösung läßt sich durch Erwärmen stark erhöhen, ein Zeichen, daß nur ein kleiner Bruchteil des Aethers in chinoider Form vorliegt.

[41]) B. *42*, 2825 (1909).

[42]) C. Nourisson: B. *19*, 2103 (1886); R. Meyer und O. Spengler: B. *38*, 1328 (1905); A. Green und P. King: B. *40*, 3729 (1907).

Auch der 3′-Amido-phenolphthalein-4″-methyläther löst sich in Alkalien mit gelber Farbe, die intensiver ist als die des Phenolphthalein-äthers; gleichzeitig findet, wohl infolge der bathochromatischen Wirkung der Amido-Gruppe, eine Verschiebung der Farbe nach Orange hin statt. Von beiden Aethern lassen sich leicht Oxime erhalten, die dem Phenolphthalein-oxim sehr ähnlich sind, so daß der Schluß berechtigt erscheint, daß die Gelbfärbung auf die p-chinoide Umlagerung zurückzuführen ist. Dem entsprechen auch die Formen der Absorptionskurven, die ganz dem von I. Lifschitz[43]) für die Chinone angegebenen Typus gleichen, von dem schmalen und intensiven Absorptionsbande der Phthaleine aber nichts mehr erkennen lassen.

Die Absorptionskurve des 3′-Nitro-phenolphthalein-4″-methyläthers (Tab. 20, Abb. 9) zeigt wiederum einen völlig anderen Verlauf; sie fällt fast vollkommen mit der Kurve für das 2-Nitrophenol (Tab. 21, Abb. 8) zusammen, woraus sich die Abwesenheit p-chinoider Formen ergibt. Die Beobachtung, daß von diesem Aether kein Oxim gebildet wird, steht damit in bester Uebereinstimmung.

Alle diese Tatsachen beweisen, daß die oximbildenden 3′-Mononitro- und 3′, 5′-Dinitro-phenolphthaleine zu einer p-chinoiden Umlagerung fähig sind. Nach der Chinontheorie wäre bei ihnen zu erwarten, daß in dem Stufengebiet etwa zwischen Stufe 8 und 12 das charakteristische schmale Absorptionsband der Phthaleine auftritt, während die Chinonphenolat-Theorie nur das flache und wenig intensive p-Chinonband bei ihnen fordert. Die Ergebnisse der Messungen an dem 3′-Nitro-phenolphthalein (Tab. 9, Abb. 2) zeigen nun klar, daß letztere Forderung in der Tat erfüllt ist. Es erfolgt, nachdem der Nitrophenol-Umschlag (o-Chinonbildung) in Stufe 8 beendet ist, in den tieferen Stufen die Umlagerung zu einer Form, die gleichzeitig die o-chinoide Nitrophenolat-Gruppe und den p-Chinonring als Chromophore enthält; es wird sich natürlich infolge der geringen Entfernung ihrer Absorptionsmaxima eine Ueberlagerung der Absorptionskurven ergeben. So erklärt sich das Auftreten des eigentümlichen, fast horizontalen Kurvenstückes in den Isobathmen für Stufe $9 \div 11{,}3$. Das flache Absorptionsmaximum, das etwa bei $\lambda = 505$ mμ liegt, entspricht vollkommen dem Maximum in der Absorptionskurve des Phenolphthalein-methyläthers.

In noch tieferen Stufen tritt dann, wie gewöhnlich, die Bildung der Carbinol-carbonsäureform hervor, die hier natürlich gelb gefärbt ist, da sie noch die (o-chinoide) Nitrophenolat-Gruppe als Chromophor enthält. Bereits in Stufe 11,3 erfolgt diese Umwandlung (bei 18°) so schnell, daß sie in 5 Minuten schon etwa 10 % ausmacht. In noch größerem Maße ist das der Fall beim 3′, 5′-Dinitro-phenolphthalein. In Analogie mit der später zu be-

[43]) Ztschr. f. wiss. Photographie usw., *16*, 101 (1917).

sprechenden Verschiebung der Halbwertstufe nach höheren Stufen bei den halogenierten Phthaleinen infolge zunehmender Azidität der Phenolreste kann man auch hier erwarten, daß etwa schon in Stufe 8 die Bildung der Carbinol-carbonsäure erfolgt. Dafür spricht auch der Umstand, daß beim Uebergange von Stufe 8 zu Stufe 13 praktisch sofort der Gleichgewichtswert erhalten wird (Tab. 11). Dazu kommt noch, daß hier das Gleichgewicht Lakton $\rightleftarrows$ Chinon fast vollkommen nach der Seite der Laktonform zu liegt. Erst Temperaturerhöhung läßt die p-Chinonform und damit auch die rötlichgelbe Farbe der alkalischen Lösung stärker hervortreten. Als Beweis für diese Anschauungen läßt sich ferner noch der Umstand heranziehen, daß die Bildungsgeschwindigkeit des Oxims des 3′, 5′-Dinitro-phenolphthaleins recht gering ist im Vergleich mit der des Phenolphthalein-oxims. Es ist also nach obigem nicht verwunderlich, daß in diesem Falle die Absorptionskurven von der p-Chinonform nichts erkennen lassen.

Im Zusammenhange läßt sich feststellen, daß die aus der Untersuchung der Phthalein-oxime gewonnenen Ergebnisse die Acree-sche Ansicht genügend stützen, daß nicht ein Phenolrest durch seine Umlagerung zum p-Chinon die tiefe Farbe der Phthaleine hervorruft, sondern daß hierzu das Zusammenwirken beider Phenolreste nötig ist. Alle Einwendungen, die bisher gegen eine Uebertragung der Chinonphenolat-Theorie auf das Phenolphthalein und seine Derivate gemacht worden sind, können damit als widerlegt gelten.

3. Die Rolle des Zentralkohlenstoffatoms.

Wie schon oben erwähnt, führt die Chinonphenolat-Theorie in der Form, wie sie von Acree aufgestellt worden ist, zu der alten Ionenfarben-Theorie von Ostwald zurück, indem sie das Auftreten der tiefen Farbe beim Uebergang von den gelben zu den roten Formen durch die Ionisation der zweiten Phenolgruppe, also durch bloße Salzbildung, erklärt. Erst die Anwendung der Pfeiffer-schen Anschauung, daß es sich hierbei um Fälle intramolekularer Halochromie handeln könne, und daß hierdurch das Zentralkohlenstoffatom zum Träger der Farbeigenschaften würde, bietet eine Grundlage, auf der sich die Ergebnisse der Messungen erklären lassen. Schon A. Thiel[44]) hat die Vermutung ausgesprochen, daß dem Zentralkohlenstoffatom ein beherrschender Einfluß bei dem Zustandekommen der Färbung zukomme; auch die hier mitgeteilten Ergebnisse sprechen sehr zugunsten dieser Auffassung. Besonders die Tatsache, daß auch Substitution im Phthalsäurekern der Phthaleine einen starken Einfluß auf die Lage der Absorptionskurve ausübt, macht es unmöglich, den p-Chinonring bzw. die p-Chinonphenolat-Gruppe als alleinigen Chromophor anzusehen.

[44]) Ztschr. f. phys. Chemie, *100*, 479 (1922).

Aus der bathochromatischen Verschiebung von 21 mμ, die der Eintritt von 4 Chloratomen in den Phthalsäurekern beim Phenoltetrachlor-phthalein (Tab. 23, Abb. 11) hervorruft, ergibt sich vielmehr, daß auch der Phthalsäurekern für die Farbe der Molekel von Bedeutung ist. Nur dann aber, wenn man das Zentralkohlenstoffatom, das von allen drei Benzolringen gleich weit entfernt ist, bzw. seinen ungesättigten Zustand als maßgebend ansieht, läßt sich erwarten, daß auch Halogensubstitution in dem Kernring einen Einfluß auf die Lage des Absorptionsmaximums hat, der mit demjenigen der Seitenringsubstitution vergleichbar ist.

Dadurch kommen aber die Phthaleine in ein enges Verhältnis zu den Farbstoffen der Triphenylmethan-Reihe, so daß es nahe lag, zu untersuchen, inwieweit die Absorptionskurven verschiedener Phthaleine und diejenigen von Triphenylmethan-Derivaten einander ähnlich sind. Hierbei ergab sich, daß die Formen der Absorptionskurven recht weitgehend miteinander übereinstimmen. Zum Vergleich wurden außer den Halogen- und Amido-Derivaten des Phenolphthaleins noch herangezogen das Thymolphthalein (Tab. 24, Abb. 11), als Vertreter der Sulfonphthaleine das Bromphenolblau (Tab. 25, Abb. 11), als basischer Triphenylmethan-Farbstoff das Brillantgrün (Tab. 26, Abb. 11), außerdem noch die Lösung von Phenolphthalein in konzentrierter Schwefelsäure (Tab. 28, Abb. 11). Die Formen der Absorptionskurven, deren Maxima zum Teil sehr weit auseinanderliegen, zeigen nun derartig starke Aehnlichkeit, daß man wohl in der Annahme nicht fehlgeht, daß der Farbe dieser Verbindungen in der Hauptsache derselbe Chromophor zugrunde liegt[44a]). Als solcher kommt aber bei der starken Verschiedenheit in der Zusammensetzung und Konstitution dieser Derivate wohl nur das Zentralkohlenstoffatom in Frage, das ihnen allen gemeinsam ist und so ähnliche Typen der Absorptionskurven hervorbringen kann.

Wenn in diesem Zusammenhange von dem Zentralkohlenstoffatom als Chromophor die Rede ist, so ist darunter natürlich im Sinne der Ausführungen auf S. 480 der aus dem Zentralkohlenstoffatom und den meri-chinoiden Seitenkernen gebildete, an Partialvalenzen reiche Gesamtkomplex zu verstehen. Sein Zustandekommen ist eben ohne die entscheidende Mitwirkung des Zentralkohlenstoffatoms nicht denkbar.

b) Die Lage der Farbgleichgewichte.

1. Ist das Phenol-tetrachlor-phthalein als Farbnorm brauchbar?

Nach der chemischen Theorie der Indikatoren sind diese als Gleichgewichtssysteme tautomerer, verschiedenfarbiger Formen auf-

[44a]) Zu ähnlichen Schlußfolgerungen gelangt auch K. Brand, J. f. prakt. Chem. [2] *109*, 28 (1925).

zufassen, deren schnelle Umwandlung ineinander den Farbumschlag hervorruft. Für die Indikatorenkunde ist es daher von Bedeutung, über die Lage der Tautomeriegleichgewichte sowie der Farbgleichgewichte überhaupt Aufschluß zu erhalten. Was den Spezialfall der Phthaleine anbetrifft, so wurde bereits 1913 von A. Thiel[45]) die auffällige Farbschwächung, die der Eintritt von vier Halogenatomen in die Phenolreste des Phenolphthaleins hervorruft, auf eine Verschiebung in der Lage des Tautomeriegleichgewichtes zuungunsten der Chinonform[46]) zurückgeführt, während andererseits Halogensubstitution im Phthalkern das Gleichgewicht zugunsten der chinoiden Form beeinflussen sollte. Später haben sich R. Birge und S. F. Acree[47]) mit derselben Frage ausführlich befaßt, wobei sie vor allem eine Feststellung des Tautomeriegleichgewichtes für Phenolphthalein und einige seiner Derivate versuchten. Als Voraussetzung liegt ihrer Betrachtung die Annahme zugrunde, daß die molare Absorption der Chinonform bei allen Phthaleinen die gleiche ist, und daß das Phenol-tetrachlor-phthalein als das farbtüchtigste aller Phthaleine praktisch ausschließlich in dieser Form vorhanden ist. Ihre Ansicht ist aber eine reine Vermutung, die durch keine genauen spektralphotometrischen Absorptionsmessungen[48]) gestützt wird, so daß sich die Frage erhebt, ob man das Phenol-tetrachlor-phthalein als rein chinoide Eichsubstanz ansehen und mit anderen Phthaleinen vergleichen darf.

Als wichtigstes Kriterium bei der Entscheidung dieser Frage ist wohl das Fehlen eines Temperaturkoeffizienten der Farbstärke bei dem Phenol-tetrachlor-phthalein anzusehen, da im allgemeinen eine Abhängigkeit der Lage eines solchen Gleichgewichtes von der Temperatur zu erwarten ist. Daß diese Ansicht berechtigt erscheint, ergibt sich am besten aus einer Messung der Extinktionskoeffizienten des Maximums an Lösungen des Phenolphthaleins und der Chlorphenolphthaleine in konzentrierter Schwefelsäure, die in Tab. 45 zusammengestellt sind. Zum Vergleich sind auch die Wellenlängen des Maximums der alkalischen Lösungen und die dazu gehörigen maximalen Extinktionskoeffizienten angeführt. Hier interessiert am meisten die Feststellung, daß bei Phenolphthalein, 3′-Chlor- und 3′, 3″-Dichlor-phenolphthalein in konzentrierter Schwefelsäure derselbe Wert für den Extinktionskoeffizienten erreicht wird, obgleich in alkalischer Lösung die Werte sehr weit auseinanderliegen. Gleichzeitig verschwindet aber auch — und das ist das

---

[45]) Sitzungsber. d. Med. Naturw. Ges. Münster *1913*, S. 40.

[46]) Unter „chinoiden" Formen sind hier wie im folgenden die meri-chinoiden Formen (s. S. 480) gemeint, wenn es sich um die typischen tiefen Farben handelt.

[47]) J. Am. Chem. Soc., *41*, 1031 (1919).

[48]) Die von Birge und Acree verwendeten Messungen sind nach der spektrographischen Methode von Howe und Gibson [Phys. Rev., *10*, 767 (1918)] erhalten worden, deren Genauigkeit relativ gering ist.

Wesentliche — die Temperaturabhängigkeit der Farbstärke, die bei allen drei Phthaleinen in alkalischer Lösung[49]) in hohem Maße vorhanden ist, völlig. Es ergibt sich zwar bei allen drei Phthaleinen eine geringe Abnahme von ε beim Erwärmen von 18° auf 40°; doch wird diese bei allen derartigen Messungen gefunden und läßt sich wenigstens zum Teil durch die Ausdehnung der Lösungen erklären.

Tabelle 45.

Lösungsmittel	Temp.		Ph.	3'-Cl-Ph.	3',3''-Cl-Ph.	3',5'-Cl-Ph.	3',5',3''-Cl-Ph.	3',5',3'',5'-Cl-Ph.
Schwefelsäure		λ in mμ	496	500	510	505	514	525
	18°	$\varepsilon \cdot 10-5$	0,581	0.579	0,583	0,482	0,464	0,105
95%	40°	$\varepsilon \cdot 10-5$	0,557	0,566	0 563	0,499	0,484	0,125
Stufe d.		λ in mμ	552	556	566	560	570	580
Max.-Fbg.	18°	$\varepsilon \cdot 10-5$	0,327	0,215	0.0419	0,0357	0,0222	0,00204
$\lambda Max._{H_2SO_4} - \lambda Max._{Salz}$ (mμ)			— 56	— 56	— 56	— 55	— 56	— 55

Die drei anderen chlorierten Phthaleine zeigen demgegenüber in schwefelsaurer Lösung einen Wert, der bedeutend tiefer liegt. Bei ihnen tritt dafür jedoch auch eine deutliche, zum Teil erhebliche Zunahme der Farbstärke durch Temperatursteigerung auf. Diese Ergebnisse lassen sich am einfachsten wohl so deuten, daß man auch für die Halochromieverbindung von Phthalein mit Schwefelsäure, um die es sich hier handelt, ein Gleichgewicht annimmt, das für die drei ersten Phthaleine ganz nach der einen Seite verschoben ist, so daß praktisch nur die Halochromieverbindung vorhanden ist. Das Fehlen des Temperaturkoeffizienten der Färbung läßt sich demnach für die Entscheidung der Frage heranziehen, ob in einem bestimmten Falle noch nicht umgewandelte, farblose Formen vorhanden sind.

Auffällig ist auch die enorme Erhöhung der Farbstärke in der schwefelsauren Lösung gegenüber derjenigen der alkalischen Lösungen, die z. B. beim Tetrachlor-phenolphthalein das 51fache, aber auch beim Phenolphthalein noch fast das Doppelte beträgt.

Bei der Anwendung auf den Fall des Phenol-tetrachlorphthaleins ergab sich, wie Tab. 46 (im Zusammenhange mit anderen Fällen) zeigt, daß hier die Farbstärke von einer Aenderung der Temperatur praktisch unabhängig ist.

Die auch hier eintretende geringe Abnahme des Extinktionskoeffizienten beim Erwärmen von 18° auf 40° ist so unbedeutend, daß sie unberücksichtigt bleiben kann. Wir hätten demnach das Phenol-tetrachlor-phthalein als vollkommen chinoid anzusehen, ein Ergebnis, das sich noch auf andere Weise stützen läßt.

[49]) Vgl.: E. Vogt, a. a. O., S. 84.

Tabelle 46.

Lösungsmittel	Temp.		Ph.	chin. Tetrabrom-phthal.-ester.	Phenoltetrachlor-phthalein	Thymol-phthalein
konz. Schwefelsäure	18°	λ in mμ	496	-	518	538
		$\varepsilon \cdot 10^{-5}$	0,581	-	0,514	0,332
	40°	$\varepsilon \cdot 10^{-5}$	0,557	-	0,501	0,320
Stufe der Max.-Fbg.	18°	λ in mμ	552	595	573	591
		$\varepsilon \cdot 10^{-5}$	0,327	0,715	0,629	0,420
	40°	$\varepsilon \cdot 10^{-5}$	-	-	0,611	0,417
λ Max.$_{H_2SO_4}$ — λ Max.$_{Salz}$ (mμ)			— 56	-	— 55	— 53
ε Max.$_{H_2SO_4}$ / ε Max.$_{Salz}$	18°		-	-	0,817	0,791

Die auffällige Farbschwächung, die der Eintritt von Halogenatomen in die Phenolreste hervorruft, ist mit A. Thiel[50]) durch eine Verschiebung des Tautomeriegleichgewichtes zugunsten der farblosen, laktoiden Formen zu erklären. Parallel mit dieser Farbschwächung geht die Entfärbung der Lösungen durch überschüssiges Alkali, deren Geschwindigkeit mit zunehmendem Halogengehalt der Molekel stark ansteigt. Diese Beobachtung spricht dafür, daß die Entfärbung von den laktoiden Ionen ausgeht, was ja auch an sich schon wahrscheinlicher ist, da so die negative Ladung und die Hydroxylgruppe an eine Bindungsstelle treten, im anderen Falle dagegen an zwei weit voneinander entfernte Stellen in der Molekel. Das Phenol-tetrachlorphthalein ist nun aber, wie die Messungen von E. Vogt[51]) sowie auch die eigenen Ergebnisse gezeigt haben, vollständig unempfindlich gegen Alkaliüberschuß. Die geringe Abnahme der Farbstärke in den Stufen 13 und 14 erfolgt momentan, ist also vermutlich als Elektrolytfehler (Salzfehler) und nicht als die Folge einer Bildung der Carbinol-carbonatform zu deuten. Auch diese Betrachtungen führen daher zu dem Schluß, daß Phenol-tetrachlor-phthalein rein chinoide Struktur besitzt.

Nun treffen aber die gleichen Kennzeichen auch für das Thymolphthalein (Tab. 46) zu, so daß man aus Analogiegründen auch für dieses Phthalein vollständige Umlagerung zur chinoiden Form annehmen muß. Vergleicht man jedoch die Farbstärken, die dann nach der Acree schen Voraussetzung gleicher molarer Absorption bei allen Phthaleinen identisch sein sollten, so ergibt sich sofort eindeutig, daß das auch nicht annähernd der Fall ist. Dazu kommt noch, daß die maximale molare Extinktion denselben Wert besitzen sollte wie die des chinoiden Esters des Tetrabromphenolphthaleins: diese Verbindung ist nach ihrer Darstellung

[50]) A. Thiel: Sitz.-Ber. d. Med. Naturw. Ges. Münster, *1913*, S. 40.
[51]) a. a. O., S. 85.

aus dem Phenolphthalin-äthylester als unbedingt rein chinoid anzusprechen, da durch die Veresterung der Carboxylgruppe die Bildung farbloser laktoider Formen verhindert wird. Statt dessen besitzt der Ester jedoch den unerwartet hohen Extinktionskoeffizienten $0{,}715 \cdot 10^5$, ist also mit den beiden anderen Phthaleinen nicht vergleichbar. Damit fällt aber die Grundlage für alle Berechnungen A c r e e s fort, ganz abgesehen davon, daß die von ihm benutzten Werte nur sehr bedingt richtig sind, vermutlich deswegen, weil die verwendeten Stufen nicht genügend genau definiert waren.

2. Spektrale Gesetzmäßigkeiten.

Das Bestreben, die Berechnung der Farbgleichgewichte auf eine möglichst sichere Grundlage zu stellen, legt es nahe, zu untersuchen, ob etwa der chinoide Tetrabrom-phenolphthalein-ester, das farbtüchtigste der bisher bekannten Phenolphthaleinderivate, als Vergleichsmaß brauchbar ist. Eine solche Vergleichung hat aber zur Voraussetzung, daß die Absorptionskurven in hohem Maße ähnlich sind, denn die im vorhergehenden Abschnitt behandelten Fälle des Phenol-tetrachlor-phthaleins und des Thymolphthaleins zeigen deutliche konstitutive Einflüsse auf die Form der Absorptionskurven. Ein Vergleich der Kurven der Halogenphenolphthaleine zeigt aber, daß hier doch weitgehende Uebereinstimmung vorhanden ist. In Abb. 13 sind diese Kurven so in Richtung der Abszisse verschoben, daß die Maxima mit dem des Phenolphthaleins zusammenfallen. Es zeigt sich dabei, daß alle Kurven praktisch dieselbe Form haben, mit Ausnahme derjenigen des 3′, 5′-Dichlor-phenolphthaleins, die wesentlich flacher verläuft. Man wird eine solche mehr oder weniger gute Uebereinstimmung der Kurvenform zweckmäßig als „o p t i s c h e A e h n l i c h k e i t“ [51a]) bezeichnen und kann dann folgende Fälle unterscheiden.

1. Die Form der Kurve ist die geiche, auch die Wellenlänge des Maximums ist dieselbe; es besteht jedoch ein Unterschied in der Größe des Extinktionskoeffizienten. Die Kurve für $\log \varepsilon = f(\lambda)$ erscheint dann um einen bestimmten Betrag in der Richtung der Ordinate verschoben. Für die Betrachtung mit bloßem Auge werden beide Farbstoffe gleiche Farbe, aber in verschiedener Intensität, zeigen; solche Farbstoffe mögen daher als „i s o c h r o m a t i s c h“ bezeichnet werden. Ein Beispiel hierfür liegt in dem Tetrachlor- und Tetrabrom-phenolphthalein vor. Tab. 47 enthält die Logarithmen der Extinktionskoeffizienten beider

[51a]) Der Begriff der „optischen Aehnlichkeit“ ist bereits von anderer Seite gebraucht worden, jedoch ohne die im folgenden gegebene strengere Definition; vgl. K. B r a n d, J. f. prakt. Chem. [2] *109*, 17 (1925).

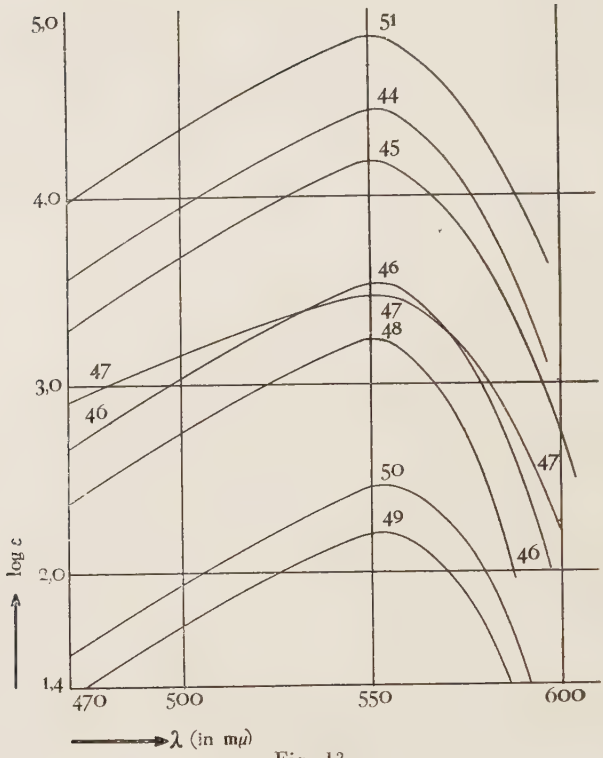


Fig. 13.

Phenolphthalein (44)
3′-Chlor-phenolphthalein (45)
3′, 3″-Dichlor-phenolphthalein (46)
3′, 5′-Dcihlor-phenolphthalein (47)
3′, 5′, 3″-Trichlor-phenolphthalein (48)
3′, 5′, 3″, 5″-Tetrachlor-phenolphthalein (49)
3′, 5′, 3″, 5″-Tetrabrom-phenolphthalein (50)
3′, 5′, 3″, 5″-Tetrabrom-phenolphthalein-äthylester (51)

Phthaleine und deren Differenzen, die über das ganze Spektralgebiet hin praktisch konstant sind, ein Beweis, daß es sich hierbei nur um verschiedene Intensität handelt.

Tabelle 47.

λ in mμ	505	520	535	546	562	578	595	610
Tetrabrom-Ph.	1,688	1,845	2,041	2,146	2,303	2,461	2,339	1,860
„ chlor-Ph.	1,453	1,620	1,804	1,918	2,083	2,236	2,111	1,629
Δ log ε	0,235	0,225	0,237	0,228	0,220	0,225	0,228	0,231

2. Bei gleicher Kurvenform und gleicher Größe der einander entsprechenden Extinktionskoeffizienten ist die eine Kurve in der Richtung der Abszisse gegen die andere verschoben. Dieser Fall

soll als „optische Analogie“ bezeichnet werden. Für das unbewaffnete Auge würden sich die beiden Farbstoffe als verschiedenfarbig erweisen, unter Umständen auch, infolge der wechselnden Empfindlichkeit des Auges für die verschiedenen Spektralbezirke, als verschieden intensiv gefärbt[52]).

3. Eine Verschiebung der Kurve sowohl in der Richtung der Abszisse als auch in der der Ordinate bringt den dritten Typus optisch ähnlicher Verbindungen hervor, der als „vollkommene optische Aehnlichkeit“ bezeichnet werden soll. Dieser Fall ist bei den hier untersuchten Phthaleinen der häufigste; ihn repräsentieren die Kurven des Phenolphthaleins, des (symmetrischen) Dichlor- und des Tetrachlor-phenolphthaleins sowie des chinoiden Esters des Tetrabrom-phenolphthaleins. Gleich konzentrierte Lösungen solcher Farbstoffe besitzen verschiedene Farbe in verschiedener Intensität.

4. Alle anderen Fälle optischer Aehnlichkeit sind als „unvollkommen optisch ähnlich“ zu bezeichnen. Die hierher gehörenden Farbstoffe zeigen zwar denselben Kurventyp; die Kurven lassen sich jedoch durch Verschiebung in der Richtung der Koordinaten nicht zur Deckung bringen, wie das im Falle 3 möglich ist.

Um für die „optische Aehnlichkeit“ auch einen mathematischen Ausdruck zu erhalten, wurde versucht, die Gleichung der Kurven zu ermitteln. Aber weder die Formel von Ketteler, Helmholtz, Reiff und Drude

$$\varepsilon = \frac{a\,\lambda^3}{(\lambda^2 - \lambda_m{}^2)^2 + g^2\,\lambda^2} \quad \text{(I)},$$

in der a, g, λ_m Konstanten bedeuten, noch die von J. Bielecki und V. Henri[53]) für die Absorptionskurven von Aceton und Essigsäure angewandte Formel

$$\varepsilon = a \cdot \nu \cdot e^{-b\,(\nu - \nu_0)^2} \quad \text{(II)}$$

mit den Konstanten a und b, der Schwingungszahl ν und der des Maximums ν_0, führten zum Ziele.

Rein empirisch wurde gefunden, daß die Gleichung

$$\varepsilon = a\,(\lambda - \Delta\lambda)^b \quad \text{(III)}$$

den kurzwelligen Teil der Absorptionskurve bis dicht unterhalb des Maximums recht gut wiedergibt, während der langwelligere Ast sich durch die Gleichung

$$\varepsilon = a\,(\lambda - \Delta\lambda)^b - c\,(\lambda - \lambda_m)^d \quad \text{(IV)}$$

darstellen läßt. Hierin bedeuten $\Delta\lambda$ die Wellenlängendifferenz in

[52]) Beispiele für optische Analogie bilden: o-Nitrophenol (Tab. 21 und Abb. 8), 3′-Nitro-phenolphthalein in Stufe 8 (Tab. 9 und Abb. 2), dasselbe in Stufe 14 (Tab. 9 und Abb. 2) und 3′-Nitro-phenolphthalein-4″-methyläther in Stufe 8 (Tab. 20 und Abb. 9).

[53]) Beide Formeln siehe: J. Bielecki und V. Henri, B. *47*, 1717 (1914); s. a.: Phys. Ztschr. *14*, 516 (1913).

$m\mu$, um die das Maximum in bezug auf das als „Normalsubstanz" gewählte Phenolphthalein nach längeren Wellen zu verschoben ist, λ_m die Wellenlänge des Maximums des betreffenden Phthaleins; beide sind also Stoffkonstanten. a, b, c und d sind Konstanten, die sich aus je zwei Wertepaaren für ε und λ berechnen lassen.

In Tabelle 48 sind die Mittelwerte von b und — log a angegeben. Auf die Wiedergabe der für c und d gefundenen Werte ist verzichtet worden; die Berechnung zeigte nämlich, daß die nach Gleichung (IV) erhaltenen ε-Werte in hohem Maße abhängig sind von der Genauigkeit der Bestimmung von λ; ein Fehler der Wellenlänge von $\pm$ 1 $m\mu$ bedingt bereits einen Fehler in ε von etwa 10 %. Die Auswertung von c und d würde daher eine noch genauere Aufnahme der Absorptionskurve, als es hier geschehen ist, voraussetzen.

Tabelle 48.

	Ph.	3′, 3″— Cl—Ph.	3′, 5′, 3″, 5″— Cl—Ph.	3′, 5′, 3″, 5″— Br—Ph—ester	3′— Cl—Ph.	3′, 5′, 3″— Cl—Ph.
b	12,96	13,01	12,91	12,91	12,90	12,32
— log a	31,005	31,917	33,235	30,600	31,130	30,485

	3′,5′— Cl—Ph.	Ph—4 Cl— phth.	Thymol— phth.	Ph. in H_2SO_4
b	8.293	9,80	11,04	19,262
— log a	19,215	22,024	25,574	47,893

Für Phenolphthalein selbst und seine symmetrisch substituierten Halogenderivate erhalten wir in guter Uebereinstimmung denselben Wert für b, nämlich 12,95 $\pm$ 0,05; aus diesem Mittelwert ist für jedes dieser Phthaleine der Wert für log a berechnet worden.

Daß man durch Anwendung der Gleichung (III) auf den kurzwelligen Ast der Absorptionskurven für die hier untersuchten Phthaleine allgemein brauchbare Mittelwerte von b erhält, zeigt die Tab. 49. Hier sind rückwärts aus den Werten der Konstanten die Absorptionskurven berechnet worden; aus der Gesamtzahl der Kurven sind nur drei mit möglichst verschiedenen Werten für a und b angeführt. Die gute Uebereinstimmung zeigt, daß allen diesen Kurven dasselbe Gesetz zugrunde liegt. Auch die anderen

Tabelle 49.

Berechnete und gefundene Werte von $\varepsilon \cdot 10^{-5}$

Ph.	λ	475	492	505	520	535	546
	ber.	0,0455	0,0718	0,101	0,147	0,212	0,276
	gef.	0,0459	0,0719	0,101	0,144	0,210	0,280
3′, 5′— Cl—Ph.	λ	475	492	507	520	535	546
	ber.	0,00836	0,0112	0,0145	0,0179	0,0228	0,0270
	gef.	0,00828	0,0111	0,0147	0,0181	0,0229	0,0267
Ph. in H_2SO_4	λ	460	468	475	481	485	
	ber.	0,228	0,306	0,395	0,492	0,566	
	gef.	0,226	0,307	0,395	0,494	0,564	

Phthaleine geben ähnlich geringe Differenzen zwischen Messung und Rechnung.

Auf Grund der so gewonnenen Ergebnisse können wir sagen, daß „optische Aehnlichkeit“ im weitesten Sinne dann besteht, wenn sich zwei Absorptionskurven durch dieselbe Form der Gleichung, nur eventuell mit anderen Werten der Konstanten, ausdrücken lassen[54]). Sind, wenn wir nur den kurzwelligen Teil der Kurven betrachten, für zwei Stoffe a, b und $\Delta\lambda$ gleich, so sind beide „optisch identisch“. Sind b und $\Delta\lambda$ gleich, erhalten wir „Isochromasie“ (Fall 1): wenn beide Stoffe in den Werten von a und b übereinstimmen, handelt es sich um „optische Analogie“ (Fall 2). Bei gleichem Werte für b besteht „vollkommene optische Aehnlichkeit“ (Fall 3): sind nur a oder $\Delta\lambda$ oder gar keine Konstanten beiden Stoffen gemeinsam, dann sind sie als „unvollkommen optisch ähnlich“ zu bezeichnen (Fall 4).

Die Uebereinstimmung in den b-Werten für Phenolphthalein und seine symmetrisch substituierten Halogenderivate ist sehr gut; dagegen zeigen sich für die unsymmetrischen Derivate Abweichungen, die mit der Abnahme der Symmetrie der Molekel parallel gehen. Man geht wohl nicht fehl in der Annahme, daß sich in dem Werte für die Konstante b die größere oder geringere Symmetrie der Molekel in ihrem Einfluß auf die Gestaltung der Absorptionskurve auswirkt. Aehnlich liegen die Verhältnisse bei den Amido-phenolphthaleinen und bei den von L. Jungfer[55]) untersuchten Alkyl-phenolphthaleinen. Auch hier ist eine mehr oder weniger weitgehende „optische Aehnlichkeit“ vorhanden.

Es erscheint aussichtsreich, systematisch den Einfluß von Substituenten auf die Form der Absorptionskurven zu untersuchen. Möglicherweise lassen sich auf diesem Wege noch tiefere Einblicke in die Beziehungen zwischen Konstitution und Farbe gewinnen.

3. Neue Grundlagen für die Auswertung der Farbgleichgewichte.

Die Tatsache, daß eine Reihe von Absorptionskurven der Form nach vollkommen miteinander übereinstimmen, läßt die Verwendung des chinoiden Esters des Tetrabrom-phenolphthaleins als Eichsubstanz für die Berechnung der Farbgleichgewichte möglich erscheinen. Hierfür spricht aber auch noch folgende bisher noch nicht erwähnte Beziehung. Die Tabellen 45 und 46 zeigen, daß zwischen den Absorptionskurven in Schwefelsäure und den in alkalischer Lösung erhaltenen offenbar enge Beziehungen bestehen, obwohl es sich hierbei um verschiedene absorbierende Komplexe

[54]) $\Delta\lambda$ ist ein Maß der Farbtiefe, a bestimmt die Farbtüchtigkeit, b die Schärfe des Maximums.

[55]) a. a. O.

handelt. Die Lage der Maxima in Schwefelsäure ist sowohl bei den Halogen-phenolphthaleinen als auch bei dem Thymolphthalein und dem Phenol-tetrachlorphthalein gesetzmäßig mit der Lage der Maxima in alkalischer Lösung verknüpft, und zwar tritt in allen bisher untersuchten Fällen eine Verschiebung um etwa 55 mμ nach dem kurzwelligen Ende des Spektrums auf. Darüber hinaus ist aber das Verhältnis der Extinktionskoeffizienten der Maxima, wie Tab. 46 zeigt, für die beiden in Schwefelsäure wie in alkalischer Lösung nur in chinoider Form auftretenden Phthaleine sehr nahe gleich, und zwar im Mittel $0{,}80_4$. Nun ist oben schon erwähnt, daß das Phenolphthalein in konzentrierter Schwefelsäure keinen Temperaturkoeffizienten der Farbstärke besitzt, also in dieser Lösung als rein chinoid anzusehen ist. Durch Division seines Extinktionskoeffizienten durch die Zahl $0{,}80_4$ müßte sich dann der Extinktionskoeffizient des theoretischen Maximums der Farbstärke in alkalischer Lösung rechnerisch ergeben, der sich ja direkt nicht messen läßt. Die Berechnung ergibt dafür $\varepsilon = 0{,}722 \cdot 10^5$, einen Wert, der praktisch übereinstimmt mit dem für den chinoiden Ester gefundenen $\varepsilon = 0{,}715 \cdot 10^5$. Diese auffallend gute Uebereinstimmung macht die Annahme sehr wahrscheinlich, daß wir tatsächlich in dem chinoiden Ester die gesuchte Eichsubstanz besitzen.

Man wird dann mit Hilfe des Quotienten aus dem gemessenen maximalen Extinktionskoeffizienten und dem Werte $0{,}715 \cdot 10^5$ für jedes Phthalein, das mit dem chinoiden Ester vollkommene optische Aehnlichkeit zeigt, den wahren Gehalt an chinoider Form berechnen können. In erster Annäherung dürfen aber wohl auch diejenigen Phthaleine in den Kreis der Berechnung einbezogen werden, deren Kurve nicht allzusehr von der „Normalform" abweicht.

In der folgenden Tabelle sind die auf dieser Grundlage gewonnenen Werte der Tautomeriekonstanten K_{T_2}, die sich als Quotient $\frac{[Ch'']}{[L'']}$ aus dem Gehalt an chinoider Form bei der Maximalfärbung errechnen läßt, zusammengestellt.

Tabelle 50.

	Ph.	3′-Cl—Ph.	3′, 3″-Cl—Ph.	3′, 5′-Cl—Ph.	3′, 5′, 3″-Cl—Ph.	3′, 5′, 3″, 5″-Cl—Ph.
$\varepsilon_{max} \cdot 10^{-5}$	0,327	0,215	0,0418	0,0357	0,0220	0,00204
Chinongehalt in %	45,7	30,1	5,85	4,99	3,08	0,285
K_{T_2}	0,843	0,430	0,0621	0,0526	0,0318	0,00286

Für die weitere Berechnung der Farbgleichgewichte ist vor allem die Kenntnis der Dissoziationskonstanten der ersten und der

zweiten Stufe der ja nach R. Wegscheider[56]) wie nach L. Rosenstein[57]) als zweibasisch aufzufassenden Phthaleine erforderlich. Es ist zunächst, wenn H_2L die freie laktoide Säure, HL' ihr primäres und L'' ihr sekundäres Anion bedeuten,

$$K_{L1} = \frac{[H\cdot]\cdot[HL']}{[H_2L]} \text{ (V) und } K_{L2} = \frac{[H\cdot]\cdot[L'']}{[HL']} \text{ (VI).}$$

Nach L. Jungfer[58]) können die primären chinoiden Ionen und die chinoide Säure bei der ganzen Betrachtung vernachlässigt werden, da ihre Konzentration nur sehr klein sein kann. Wenn dann also Ch'' die einzige praktisch in Betracht kommende farbige Form ist, so ergibt sich für den in irgendeiner nicht maximal gefärbten Lösung enthaltenen Bruchteil des gesamten Phthaleins, der in dieser Farbform vorhanden ist,

$$\alpha_{th} = \frac{[Ch'']}{[H_2L] + [HL'] + [L''] + [Ch'']}.$$

Nun wird die völlige Umwandlung des Phthaleins in die Farbform tatsächlich nicht erreicht, indem bei der Maximalfärbung, wie sie praktisch beobachtet werden kann, stets etwas L'' neben Ch'' bestehen bleibt. Die praktisch erreichbare maximale Farbintensität verhält sich also zur theoretisch möglichen wie $[Ch''] + [L'']$ bei Maximalfärbung zu $[Ch'']$, d. h. es wird α, wenn es auf die praktisch erreichbare maximale Farbintensität bezogen wird (α_{pr}), den Wert annehmen:

$$\alpha_{pr} = \alpha_{th}\cdot\frac{[Ch''] + [L'']}{[Ch'']} = \frac{[Ch''] + [L'']}{[H_2L] + [HL'] + [L''] + [Ch'']}.$$

Somit ergibt sich für den Bruch $\frac{\alpha_{pr}}{1 - \alpha_{pr}}$, im Folgenden kurz $\frac{\alpha}{1-\alpha}$ genannt, der Ausdruck

$$\frac{\alpha}{1-\alpha} = \frac{[Ch''] + [L'']}{[H_2L] + [HL']}.$$

Drücken wir H_2L, HL' und L'' durch K_{L1} und K_{L2} aus, um zu einem Ausdrucke für die Abhängigkeit des Quotienten $\frac{\alpha}{1-\alpha}$ von der Säurestufe zu gelangen, so ergibt sich nach einigen Umformungen

$$\frac{\alpha}{1-\alpha} = \frac{K_{L1}\cdot K_{L2}\cdot(K_{T2} + 1)}{[H\cdot]\cdot([H\cdot] + K_{L1})} \text{ (VII).}$$

Der Vergleich mit der für einwertige Indikatoren geltenden Gleichung

---

[56]) Ztschr. f. El. Chem., *14*, 510 (1908).
[57]) J. Am. Chem. Soc., *34*, 1117 (1912).
[58]) a. a. O., S. 86.

$$\frac{\alpha}{1-\alpha} = \frac{K}{[H^+]} \quad \text{(VIII)}$$

zeigt, daß α bei zweibasischen Indikatoren in komplizierterer Weise von $[H^+]$ abhängt. Daher erklärt es sich auch, daß bei der Berechnung von K_{L2} nach (VIII), wie es in den Tabellen 29 bis 40 geschehen ist, die Konstante einen Gang besitzt. Es wurden nun aus je zwei zusammengehörenden Werten von α und $[H^+]$ nach (VII) die Werte von K_{L1} und K_{L2} berechnet; die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle 51 vereinigt.

Tabelle 51.

	Ph.	3′-Cl-Ph.	3′, 3″-Cl-Ph.	3′, 5′-Cl-Ph.	3′, 5′, 3″-Cl-Ph	3′, 5′, 3″, 5″-Cl-Ph.
K_{L_1}	$7{,}94.10^{-10}$	$4{,}68.10^{-9}$	$5.62.10^{-8}$	$3{,}16.10^{-7}$	$2.00.10^{-7}$	$(6{,}61.10^{-6})$
p_{L_1} *)	9,10	8,33	7.25	6,50	6,70	(5,18)
K_{L_2}	$2{,}34.10^{-10}$	$2{,}34.10^{-10}$	$5{,}37.10^{-9}$	$4.37.10^{-10}$	$7{,}08.10^{-9}$	$1{,}66.10^{-7}$
p_{L_2} *)	9,63	9,63	8,27	9,36	8,15	6,78

*) $p_{L_1} = -\log K_{L_1}$; $p_{L_2} = -\log K_{L_2}$.

Die Werte für K_{L1} bei 3′, 5′-Dichlor- und bei 3′, 5′, 3″-Trichlor-phenolphthalein konnten aus den Daten der Umschlagskurven nur sehr ungenau berechnet werden; denn infolge der großen Verschiedenheit zwischen K_{L1} und K_{L2} findet nur eine geringe Ueberlagerung der beiden Spaltungsstufen statt. Weiterhin gelingt es aber wegen der geringen Farbkraft dieser Phthaleine nicht, den Anfang der Umschlagskurve zu fassen, dessen Kenntnis zu einer genauen Berechnung von K_{L1} nötig ist. Die angegebenen Werte wurden aus den untersten Werten der Umschlagskurve nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet; sie liegen durchaus an der zu erwartenden Stelle. Bei dem Tetrachlor-phenolphthalein ließ sich auch diese Berechnung nicht mehr durchführen. In diesem Falle wurde die Tatsache benutzt, daß in der Reihe: Phenolphthalein → symm. Dichlor-phenolphthalein → Tetrachlor-phenolphthalein gewisse Konstanten sich in gesetzmäßiger Weise ändern, wie Tabelle 52 zeigt.

Tabelle 52.

	I Ph.	II 3′, 3″-Cl-Ph.	III 3′, 5′, 3″, 5″-Cl-Ph.	$\frac{\text{I} - \text{III}}{\text{I} - \text{II}}$
p_{T_2}	0,07	1,21	2,54	2,17
p_{L_2}	9,63	8,27	6,78	2,10
$p_{E^1/_2}$	11,47	10,99	10,47	2,08

Hierin ist p_{T2} die „Umlagerungszahl" der sekundären Ionen ($= -\log K_{T2}$), p_{L2} die Halbwertstufe der zweiten Spaltung der laktoiden Säure, $p_{E\frac{1}{2}}$ die (später noch zu besprechende) Halbwertstufe der Entfärbung. Wie man sieht, ist der Einfluß der vier Chloratome auf die Konstanten im Mittel 2,12mal so groß wie der von zwei Chloratomen ausgeübte. Nimmt man an, daß die gleiche Beziehung auch für p_{L1} Gültigkeit hat, so ergibt sich aus dem bei Phenolphthalein gefundenen Wert für $p_{L1} = 9{,}10$ und dem für das symmetrische Dichlor-phenolphthalein geltenden $p_{L1} = 7{,}25$ dann der in Tabelle 51 in Klammern angeführte Wert 5,18 für p_{L1} beim Tetrachlor-phenolphthalein. Alle sonstigen p-Werte in Tab. 51 sind Mittelwerte aus etwa $10 \div 20$ Einzelwerten, deren Abweichungen voneinander im allgemeinen nicht größer sind als $\pm 0{,}05$ Einheiten.

Zur Prüfung, ob die so gewonnenen Werte für die Konstanten Uebereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen zeigen, wurde der sich aus ihnen ergebende Betrag an chinoidem Anion berechnet und mit dem gefundenen verglichen.

Bezeichnet α_{th} den Bruchteil, der in der Farbform vorhanden ist[59]), so ist wieder unter Vernachlässigung der primären chinoiden Anionen und der freien chinoiden Säure

$$\alpha_{th} = \frac{[Ch'']}{[H_2L] + [HL'] + [L''] + [Ch]'']}.$$

Unter Verwendung von $K_{T_2} = \frac{[Ch'']}{[L'']}$ (IX)

und von Gleichung (V) und (VI) folgt daraus

$$\frac{1}{\alpha_{th}} = \frac{[H^{\cdot}]^2}{K_{L_1} \cdot K_{L_2} \cdot K_{T_2}} + \frac{[H^{\cdot}]}{K_{L_2} \cdot K_{T_2}} + \frac{K_{T_2} + 1}{K_{T_2}} \quad (X).$$

Aus dieser Gleichung läßt sich für jede Stufe der Anteil der Farbform an der Gesamtkonzentration berechnen; die Ergebnisse der Rechnung sind in der Tab. 53 mit α_{th} ber. bezeichnet. Darunter findet sich jedesmal, mit α_{th} gef. bezeichnet, derjenige Wert, der sich als Quotient aus dem gemessenen $\varepsilon_{max.}$ und $\varepsilon_{max.}$ für den chinoiden Tetrabrom-phenolphthalein-äthylester ergibt.

Die sehr gute Uebereinstimmung zwischen den berechneten und den gefundenen Werten von α_{th} zeigt, daß der Umschlag den angewandten Gesetzen gehorcht, und daß man in der Tat die Abweichungen von der Umschlagskurve für einbasische Indikatoren durch die zweibasische Natur der Phthaleine erklären kann.

Zur vollständigen Darstellung der Farbgleichgewichte ist dann noch für das Abblaßgebiet die Bestimmung der Konzentration an

[59]) Siehe oben, S. 523.

Carbinol-carbonsäure-Form nötig. Es ist dafür die Kenntnis der Entfärbungskonstante K_E erforderlich, die nach dem Massenwirkungsgesetz definiert ist als

$$K_E = \frac{[L''] \cdot [OH']}{[Carb'''']} \quad (XI),$$

worin [Carb'''] die Konzentration der Carbinolcarbonat-ionen sein möge. In teilweise durch Alkaliüberschuß entfärbten Lösungen ist der Bruchteil β an farbiger Form dann gegeben durch

$$\beta = \frac{[Ch'']}{[H_2L] + [HL'] + [L''] + [Ch''] + [Carb''']},$$

oder es ist

$$\frac{1}{\beta} = \frac{[H\cdot]^2}{K_{L1} \cdot K_{L2} \cdot K_{T2}} + \frac{[H\cdot]}{K_{L2} \cdot K_{T2}} + \frac{K_{T2} + 1}{K_{T2}} + \frac{K_w}{K_E \cdot K_{T2} \cdot [H\cdot]} \quad (XII).$$

Hierin ist K_w das Ionenprodukt des Wassers. Für jede Lösung im Abblaßgebiet gilt dann

$$\frac{1}{\beta} - \frac{1}{\alpha_{th}} = \frac{K_w}{K_E \cdot K_{T2} \cdot [H\cdot]} \quad (XIII),$$

wobei α_h der Bruchteil an Farbform vor Beginn der Entfärbungsreaktion, β der Bruchteil nach Einstellung des Gleichgewichtes ist.

Tabelle 53.

Ph.	Stufe	8,49	8,97	9,44	9,93	10,42	10,80	11,30	11,80
	α_{th} ber. %	1,17	6,67	20,5	34,8	41,9	44,1	45,2	45,6
	„ gef. %	1,16	6,69	20,4	34,5	41,8	44,7	45,6	45,7
3'-Cl-Ph.	Stufe	8,49	8,97	9,48	9,94	10,40	10,65	11,30	11,80
	α_{th} ber. %	1,73	6,11	14,6	22,3	27,0	28,2	29,6	29,9
	„ gef. %	1,73	6,08	14,7	22,2	27,0	28,1	29,8	30,1
3',3''-Cl-Ph.	Stufe	7,80	7,94	8,00	8,49	8,94	9,44	9,93	10,40
	α_{th} ber. %	1,28	1,71	1,91	3,65	4,85	5,49	5,72	5,80
	„ gef. %	1,27	1,68	1,90	3,61	4,84	5,51	5,76	5,83
3',5'-Cl-Ph.	Stufe	8,03	8,49	8,97	9,44	9,93	10,40	10,65	11,30
	α_{th} ber. %	0,223	0,604	1,47	2,76	3,96	4,58	4,76	4,94
	„ gef. %	0,220	0,604	1,46	2,80	3,99	4,64	4,77	4,99
3',5',3''-Cl-Ph.	Stufe	7,80	8,00	8,49	8,97	9,44	9,93	10,40	
	α_{th} ber. %	0,921	1,26	2,12	2,68	2,93	3,03	3,06	
	„ gef. %	0,913	1,27	2,13	2,69	2,92	3,08	3,08	
3',5',3'',5''-Cl-Ph.	Stufe	7,25	7,56	8,06	8,49	8,97	9,44	9,93	
	α_{th} ber. %	0,213	0,245	0,271	0,280	0,283	0,285	0,285	
	„ gef. %	0,211	0,246	0,271	0,285	0,284	0,285	0,284	

Aus den jeweils zusammengehörenden Werten von α_{th}, β und [H·] läßt sich also die Entfärbungskonstante berechnen. Die Werte, die sich dabei ergeben, sind in Tabelle 54 zusammengestellt. Es sind auch hier wieder nur Mittelwerte angegeben; die Einzelwerte stimmen auf etwa 0,2 Einheiten des Logarithmus der Ent-

färbungskonstanten überein. Daß hier die Uebereinstimmung nicht noch besser ist, dürfte einerseits auf die gerade in diesem Gebiete schlecht definierten Boratstufen zurückzuführen sein, andererseits scheint hier, besonders in den tiefsten Stufen, der Salzfehler eine Rolle zu spielen, da meistens der in den tiefsten Stufen gefundene Wert für K_E am höchsten liegt.

Tabelle 54.

	Ph.	3′— Cl—Ph.	3′, 3″— Cl—Ph.	3′, 5′— Cl—Ph.	3′, 5′, 3″— Cl—Ph.	3′, 5′, 3″, 5″— Cl—Ph.
K_E	$2{,}14 \cdot 10^{-3}$	$1{,}45 \cdot 10^{-3}$	$7{,}08 \cdot 10^{-4}$	$8{,}32 \cdot 10^{-4}$	$5{,}25 \cdot 10^{-4}$	$2{,}14 \cdot 10^{-4}$
$p_{E^1/_2}$	11,47	11,30	10,99	11,06	10,86	10,47

Außer dem Werte für K_E enthält die Tabelle noch die Angabe der Halbwertstufe der Entfärbung ($p_{E^1/_2} = \log K_E - \log K_W$), die, wie erwartet, mit zunehmendem Halogengehalt der Molekel immer mehr in das Gebiet höherer Wasserstoffionenkonzentrationen rückt.

Auch hier seien wieder die für die Gleichgewichtslösungen berechneten Prozentgehalte an farbiger Form den gefundenen gegenübergestellt (Tab. 55). Die Uebereinstimmung ist in Anbetracht der erwähnten Unzuverlässigkeit der Stufen als gut zu bezeichnen.

Zusammenfassend kann man sagen, daß sich die Farbgleichgewichte der Phthaleine durch die gewählten Werte der Konstanten recht gut ausdrücken lassen und daß sich auch bei ihnen wieder die modifizierte Ostwaldsche Theorie der Indikatoren voll bewährt hat.

Tabelle 55.

Ph.						
	Stufe	9,93	10,42	10,80	11,30	11,80
	β ber. %	34,4	40,1	39,6	33,1	21,1
	„ gef. %	33.9	40,3	41,4	35,2	17,5
3′— Cl—Ph.	Stufe	9,94	10,40	10,65	11,30	11,80
	β ber. %	21,8	24,9	24,5	17,5	9,30
	„ gef. %	21,7	23,9	23,8	18,7	9,67
3′, 3″— Cl—Ph.	Stufe	9,93	10,40	10,80	11,30	11,85
	β ber. %	5,29	4,67	3,61	1,99	0,743
	„ gef. %	5,22	4,87	3,65	2,24	0,718
3′, 5′— Cl—Ph.	Stufe	10,40	10,65	11,30	11,80	12,14
	β ber. %	3,85	3,52	1,87	0,800	0,402
	„ gef. %	4,01	3,47	1,85	0,785	0,411
3′, 5′, 3″— Cl—Ph.	Stufe	9,44	9,93	10,40	10,65	
	β ber. %	2,83	2,73	2,30	1,94	
	„ gef. %	2,94	2,78	2,48	1,76	
3′, 5′, 3″, 5″— Cl—Ph.	Stufe	8,97	9,44	9,93	10,40	10,65
	β ber. %	0,275	0,261	0,222	0,155	0,114
	„ gef. %	0,284	0,264	0,220	0,168	0,0973

Es bleibt nun noch die Diskussion der Frage übrig, ob die Annahme von A. Thiel[60]) berechtigt ist, daß Halogensubstitution in den Phenolkernen nur die Tautomeriegleichgewichte der sekundären (und primären) Ionen verschiebt, woraus sich ergeben würde, daß das Geichgewicht der freien Säuren in allen Fällen dieselbe Lage hat. Unter Benutzung der Gleichungen (V), (VI), (IX) und der Beziehungen

$$K_T = \frac{[H_2Ch]}{[H_2L]} \text{ (XIV)}, \quad K_{Ch_1} = \frac{[H^\cdot] \cdot [HCh']}{[H_2Ch]} \text{ (XV)}$$

$$\text{und } K_{Ch_2} = \frac{[H^\cdot] \cdot [Ch'']}{[HCh']} \text{ (XVI)}$$

ergibt sich nach dem Vorgang von E. Vogt[61])

$$K_{T_2} = \frac{K_T \cdot K_{Ch_1} \cdot K_{Ch_2}}{K_{L_1} \cdot K_{L_2}} \text{ oder } K_T = \frac{K_{T_2} \cdot K_{L_1} \cdot K_{L_2}}{K_{Ch_1} \cdot K_{Ch_2}} \text{ (XVII)},$$

oder wenn wir (XVII) logarithmieren, d. h. die „Dissoziations- und Tautomeriezahlen“ ($p_T = -\log K_T$ usw.) einführen,

$$p_T = p_{T_2} + p_{L_1} + p_{L_2} - p_{Ch_1} - p_{Ch_2} \text{ (XVIII)}.$$

Von diesen sind p_{T_2}, p_{L_1} und p_{L_2} bekannt. p_{Ch_2} entspricht der Dissoziation des halogenreicheren Phenolkernes; wie oben abgeleitet, ist aber anzunehmen, daß in den tieffarbigen Formen das Metallion in Beziehung zu beiden Phenolresten getreten ist. Das müßte dann zur Folge haben, daß p_{Ch_2} durch die Substitution in beiden Phenolresten beeinflußt wird. Es sei deshalb hier für p_{Ch_2} das Mittel zwischen p_{L_1} und p_{L_2} eingesetzt.

Unbekannt bleibt dann nur noch p_{Ch_2}. Der Näherungscharakter, den die ganze Ueberlegung trägt, läßt es zu, für Phenolphthalein den auch von L. Jungfer[62]) hierfür angenommenen Wert $p_{Ch_1} = 4$ (gleich dem der o-Toluylsäure) zu setzen. Diese Größe wird durch Halogenierung der Phenolreste etwas erniedrigt werden, da sich die Erhöhung der Acidität der Phenolkerne auch zu einem kleinen Betrage auf die Carboxylgruppe fortpflanzen wird. Als Maß für diese Erhöhung, die sich direkt ja nicht messen läßt, kann wohl der ganz entsprechende Einfluß der Halogensubstitution auf die Halbwertstufe der Entfärbung dienen. Man würde also die Differenzen der Werte von $p_{E^1/_2}$ gegenüber dem entsprechenden Werte beim Phenolphthalein von dem für dieses angenommenen Werte für $p_{Ch_1} = 4{,}00$ abzuziehen haben.

Wir kommen so zu folgender Aufstellung:

[60]) Ztschr. f. phys. Chem. *100*, 482 (1922).
[61]) a. a. O., S. 34 und S. 91 ff.
[62]) a. a. O., S. 89.

Tabelle 56.

	Ph.	3′— Cl—Ph.	3′, 3″— Cl—Ph.	3′, 5′— Cl—Ph.	3′, 5′, 3″— Cl—Ph.	3′, 5′, 3″, 5″— Cl—Ph.
pT_2	0,07	0,37	1,21	1,28	1,49	2,54
pL_1	9,10	8,33	7,25	6,50	6,70	5,18
pL_2	9,63	9,63	8,27	9,36	8,15	6,78
pCh_1	4,00	3,83	3,52	3,59	3,39	3,00
pCh_2	9,37	8,98	7,76	7,93	7,43	5,98
pT	5,43	5,52	5,45	5,62	5,52	5,52

Das Ergebnis bestätigt die Vermutung von A. Thiel vollkommen. Der Wert für p_T ist praktisch konstant, trotz der großen Verschiedenheit der Zahlen, die zu seiner Berechnung dienten; damit ist es aber — die Richtigkeit der eingeführten Hilfsannahmen vorausgesetzt — wahrscheinlich gemacht, daß K_T tatsächlich beim Phenolphthalein und den halogenierten Phthaleinen denselben Wert von etwa $10^{-5,5}$ hat, und daß ausschließlich der Einfluß der Halogenierung auf die Dissoziationskonstanten die verschiedene Lage der Tautomeriegleichgewichte für die sekundären Ionen und damit auch die relativ geringe Farbtüchtigkeit der höher halogenierten Phthaleine bedingt.

4. Anwendungen auf die Theorie der zweibasischen Säuren nach N. Bjerrum.

Die Bestimmung der wahren Dissoziationskonstanten des laktoiden Phenolphthaleins ermöglicht es, zu einer Arbeit von N. Bjerrum[63]) Stellung zu nehmen, welche die Dissoziationsverhältnisse zwei- und mehrbasischer Säuren behandelt. Von der Tatsache ausgehend, daß bei symmetrischen Dicarbonsäuren eine Differenz zwischen den Halbwertstufen der ersten und der zweiten Stufe besteht, die mit wachsender Entfernung der beiden Carboxylgruppen stetig abnimmt, betrachtet Bjerrum die Ursachen, durch die dieser Unterschied hervorgerufen wird. Seiner Ansicht nach setzt er sich aus zwei Komponenten zusammen, deren erste lediglich auf statistische Verhältnisse zurückgeführt wird und eine Differenz im Betrage von $\log 4 = 0{,}6$ für alle symmetrischen zweibasischen Säuren erwarten läßt. Die zweite Komponente ist ein Maß für die elektrostatische Wirkung, welche die bei der ersten Dissoziation entstandene ionisierte Carboxylgruppe auf die zweite Carboxylgruppe ausübt. Diese Wirkung erfolgt durch die Atomkette hindurch; sie ist abhängig von der Entfernung der beiden Dissoziationsstellen in der Säuremolekel, und zwar gleich $\frac{3{,}1}{r \cdot 10^{8}}$ zu setzen, wenn r die Entfernung (in cm) zwischen der

63) Ztschr. f. phys. Chem. *106*, 219 (1923).

Ladung der ionisierten Carboxylgruppe und dem Wasserstoffatom der zweiten Carboxylgruppe bedeutet. Wir erhalten so $p_2 - p_1 = \log 4 + \frac{3{,}1}{r \cdot 10^8}$, wodurch sich, wenn p_2 und p_1 gemessen sind, die Größe von r berechnen läßt.

Die Anwendung dieser Gleichung auf eine Reihe zweibasischer Säuren führt Bjerrum zu Werten von r, die ganz gut zu den bisher bekannten Messungen der Atomabstände stimmen. Für das Phenolphthalein, das von ihm eingehender behandelt wird, schätzt Bjerrum den Abstand der beiden Phenolsauerstoffatome unter Berücksichtigung der gewölbten Form der Kohlenstoffkette auf $8 \cdot 10^{-8}$ cm, woraus sich $p_2 - p_1$ zu etwa 1,0 erwarten läßt. Dem widersprechen aber die Messungen von L. Rosenstein[64]), der für $p_2 - p_1 = 9{,}55 - 8{,}94 = 0{,}61$ fand. Bjerrum führt diese Abweichungen von seiner Berechnung auf die Tatsache zurück, daß das sekundäre Ion des laktoiden Phenolphthalein sich zum Teil in die chinoide Form umwandelt, so daß p_2 in Wirklichkeit nur eine scheinbare Konstante ist, deren Wert von der wahren Konstante um den Betrag von log $(K_{T_2} + 1)$ verschieden ist. Diese Ansicht ist an sich auch durchaus zutreffend; wenn Bjerrum aber nun schreibt:[65])

> „Macht man die Annahme, daß 60 % umgelagert und 40 % unverändert geblieben sind, so wächst der Wert von p_2 für die nicht umgelagerte Form um $-\log 0{,}4$ $(= 0{,}40)$ und es wird $p_2 - p_1$[66]) $= 0{,}61 + 0{,}40 = 1{,}01$ erhalten, eine Zahl, die mit der erwarteten (1,0) gut übereinstimmt“,

so ist dieses Verfahren vollkommen willkürlich, und es kann das Ergebnis als Beweis für die Richtigkeit der Anschauungen Bjerrums nicht angeführt werden. Der Wert für

$$K_{T_2} = \frac{0{,}6}{0{,}4} = 1{,}5$$

ist hier eben so gewählt worden, daß Uebereinstimmung erhalten wird.

Aus unseren Messungen am Phenolphthalein errechnen sich die Halbwertstufen zu 9,63 und 9,10, also $p_2 - p_1 = 0{,}53$. Hier ist aber p_2 bereits die wahre Halbwertstufe, da bei ihrer Berechnung die tautomere Umlagerung schon berücksichtigt ist. Die gefundene Differenz entspricht also sehr nahe dem Einfluß, der auf statistische Verhältnisse zurückgeht ($\Delta p = 0{,}60$, siehe oben), woraus sich ergeben würde, daß durch die Atomkette hindurch keine merkliche

---

[64]) J. Am. Chem. Soc., *34*, 1117 (1912).

[65]) a. a. O., S. 241.

[66]) Im Original dafür fälschlich n.

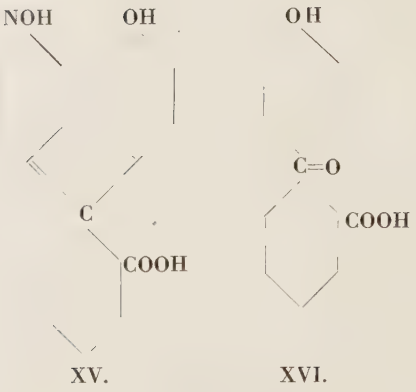
Wirkung auf die Dissoziation des zweiten Phenolhydroxyls ausgeübt wird. Daß aber in Wirklichkeit hier viel kompliziertere Verhältnisse herrschen, ergibt sich aus folgenden Ueberlegungen: Für das symmetrische 3′, 3″-Dichlor- und das gleichfalls symmetrische 3′, 5′, 3″, 5″-Tetrachlor-phenolphthalein müssen die Abstände der einzelnen Atome und damit auch die der beiden Phenolhydroxyle etwa ebenso groß, jedenfalls aber nicht kleiner sein als beim Phenolphthalein. Es wäre also zu erwarten, daß auch bei diesen Phthaleinen dieselbe Differenz der Halbwertstufen wie bei dem Phenolphthalein auftritt. Gefunden wurde dagegen für Dichlorphenolphthalein $p_2 - p_1 = 8{,}27 - 7{,}25 = 1{,}02$ und für das Tetrachlorderivat $6{,}78 - 5{,}18 = 1{,}60$, wobei der Wert 5,18 für letzteres Derivat allerdings nur aus Analogieschlüssen erhalten wurde. Es ist indessen deutlich, daß hier noch andere Einflüsse mitspielen, die von Bjerrum nicht berücksichtigt worden sind. Seinen Ansichten läßt sich außerdem noch entgegenhalten, daß nach den Messungen von E. Vogt für das Phenol-tetrachlor-phthalein $p_2 = 8{,}43$ und $p_1 = 8{,}10$ gelten, woraus sich nach Bjerrum $\frac{[Ch'']}{[Ch''] + [L'']} = 0{,}8$ berechnen würde. Wenn aber dieses Phthalein nur zu 80 % in der farbigen Form vorhanden wäre, hätte sich das unbedingt in dem Auftreten eines Temperaturkoeffizienten der Farbstärke bemerkbar machen müssen.

Alle diese Ergebnisse führen zu dem Schluß, daß die Bjerrumsche Theorie in der angegebenen Form keine allgemeine Geltung beanspruchen kann, jedenfalls auf Phthaleine nicht anwendbar ist, daß bei diesen vielmehr noch andere bisher unbekannte Einflüsse zu berücksichtigen sind.

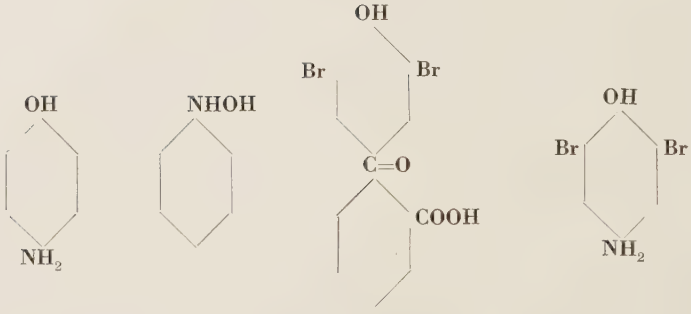
c) Zur Frage nach der Konstitution des Phenolphthalein-oxims.

Weiter oben ist nachgewiesen worden, daß das Phenolphthaleinoxim durch Einwirkung des Hydroxylamins auf die chinoide Form des Phenolphthaleins gebildet wird. Durch diesen Befund erhält die Friedländersche Auffassung[67]) der Reaktion wieder ihre Berechtigung, wenn man auch die von ihm anfangs vorgeschlagene Konstitutionsformel des Oxims (XV) aus folgenden Gründen nicht als zutreffend ansehen kann: Das Oxim zerfällt beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure unter Wasseraufnahme in je eine Molekel [4′-Oxy-benzoyl]-2-benzoesäure (XVI) und p-Amidophenol (XVII), woraus Friedländer den Schluß zog, daß sich dabei primär

[67]) B. *26*, 172 (1893).



XV. XVI.



XVII. XVIII. XIX. XX.

das (damals noch unbekannte) Phenyl-hydroxylamin (XVIII) bildet, welches sich dann zu p-Amidophenol umlagert. Den schwersten Einwurf gegen diese Auffassung des Phenolphthaleinoxims hat später Friedländer[68]) selbst erhoben durch die Ergebnisse der Säurespaltung des Tetrabrom-phenolphthaleinoxims; diese liefert nämlich [3′, 5′-Dibrom-4′-oxy-benzoyl]-2-benzoesäure (XIX) und 2, 6-Dibrom-4-amidophenol (XX). Während die Bildung der Dibrom-ketosäure der Erwartung entspricht, sollte das bei der Spaltung zunächst entstehende 2, 6-Dibrom-phenyl-hydroxylamin 3, 5-Dibrom-4-amidophenol ergeben, da bei der Umlagerung eine Wanderung der Hydroxylgruppe und nicht des Stickstoffs stattfindet. Das Ergebnis dieses Versuches entscheidet also eindeutig gegen Formel XV.

Die hiernach sich ergebende Aufgabe, auf Grund der bisherigen Versuchsergebnisse eine neue Konstitutionsformel ab-

---

[68]) P. Friedländer und A. Stange: B. *26*, 2260 (1893).

zuleiten, konnte bisher noch nicht gelöst werden. Mit Sicherheit ist bis jetzt folgendes festgestellt: In der natronalkalischen Lösung des Oxims existieren nebeneinander zwei verschiedene Formen, denen die bereits von Friedländer beobachtete rote bzw. gelbe Farbe zukommt. Eine Bestimmung der Basizität des Oxims ergab, daß das rote Salz das Mononatriumsalz, das gelbe das Dinatriumsalz ist. Die Aufnahme der Absorptionskurven beider Salze (Tab. 27, Abb. 10) ergab so große Unterschiede, daß man auch in diesem Fall eine tautomere Umlagerung annehmen muß, da die Ionisation allein die starke Farbänderung nicht hervorrufen kann. Ferner ergab sich, daß bei dieser Umlagerung ein Phenolhydroxyl beteiligt ist. Sie tritt nämlich nicht ein bei dem Oxim des Phenolphthalein-4″-methyläthers, das nur gelbe Salze bildet. Das legt die Vermutung nahe, daß es sich auch in diesem Falle um eine p-chinoide Umwandlung handelt.

Auch das freie Oxim existiert in zwei deutlich voneinander verschiedenen Formen. Fällt man es aus der alkalischen Lösung mit verdünnter Säure aus, so erhält man zunächst einen lebhaft gelben, grobflockigen Niederschlag, der sich in kurzer Zeit, oft innerhalb einer Minute, in ein fast farbloses, fein kristallines Pulver umwandelt. Nur das labile Zwischenprodukt löst sich rasch in überschüssiger Salzsäure unter Bildung des salzsauren Salzes; ist erst einmal die Umwandlung in die schwachfarbige Form eingetreten, so dauert es tagelang, bis alles Oxim in überschüssiger Salzsäure wieder in Lösung geht. Die Unterschiede in der Lösungsgeschwindigkeit sind so bedeutend, daß man sie durch eine Aenderung des Dispersitätsgrades allein nicht erklären kann. Bei dem Oxim des chinoiden Tetrabrom-phenolphthalein-äthylesters scheint nach den bisherigen Beobachtungen die Umlagerung im freien Zustande zu unterbleiben. Hieraus kann man schließen, daß für diese Erscheinung das Fehlen einer freien Carboxylgruppe verantwortlich zu machen ist.

Es wird nach dem hier Gesagten sich als nötig erweisen, für das Oxim in jedem der besprochenen Zustände eine besondere Konstitutionsformel aufzustellen, eine Aufgabe, die angesichts der hier herrschenden, sicher sehr komplizierten Verhältnisse wohl nicht ganz leicht sein wird. Ihre Lösung muß noch der Zukunft überlassen bleiben.

VI. Präparative Angaben.

Für die Darstellung der in der vorliegenden Arbeit untersuchten Derivate des Phenolphthaleins ließ sich die Methode der Kondensation von Phthalsäure-anhydrid mit den verschiedenen substituierten Phenolen nicht verwenden, weil zum Teil die Reaktion ausblieb bzw. nur sehr geringe Ausbeuten lieferte, dann

aber auch, weil auf diesem Wege sich unsymmetrisch substituierte Phenolphthaleine in reinem Zustande nicht gewinnen ließen. Es wurde deshalb, soweit die gesuchten Derivate nicht durch direkte Einführung der Substituenten in fertiges Phenolphthalein erhalten werden können, die von C. Nourisson[69]) und später von A. Thiel und Fr. Müller[70]) benutzte Methode der Kondensation von (substituierten) p'-Oxy-benzoyl-o-benzoesäuren mit (substituierten) Phenolen angewandt, und zwar mit gutem Erfolge.

Es bewährte sich dabei am besten folgende Arbeitsweise: 10 g der betreffenden Ketosäure werden mit etwas mehr als der berechneten Menge des Phenols und 20 g Zinn-tetrachlorid zwei Stunden in siedendem Wasserbade erhitzt, wobei zunächst Rotfärbung, dann nach kurzer Zeit Verdickung der Masse eintritt. Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsgemisch durch Zusatz von 100 cm^3 Wasser und vorsichtiges Erwärmen zersetzt, wobei sich das Phthalein als Oel abscheidet, das beim Erkalten fest wird. Die überstehende Flüssigkeit, die die Hauptmenge der Zinnverbindungen und des überschüssigen Phenols enthält, wird abgegossen, und das Auskochen des Rückstandes, und zwar nunmehr mit 100 cm^3 10prozentiger Salzsäure, wiederholt. Um noch vorhandenes Zinntetrachlorid zu zersetzen, wird das rohe Phthalein dann in der nötigen Menge 2n-Natronlauge gelöst, die Lösung aufgekocht, auf 4 Liter verdünnt und in der Kälte unter kräftigem Schütteln mit verdünnter Salzsäure gefällt. Das Phthalein scheidet sich hierbei als grobflockiger, farbloser Niederschlag ab, der sich gut absaugen und auswaschen läßt. Man preßt ihn gut ab, trocknet ihn auf dem Waserbade, wobei er zunächst schmilzt, später aber zu einer zähen Masse erstarrt, und pulvert die beim Erkalten festwerdende Masse. Beim Auflösen in etwa 100 cm^3 Alkohol bleibt die Zinnsäure ungelöst zurück; es empfiehlt sich, um ein zinnfreies Filtrat zu erhalten, die alkoholische Lösung ½ Stunde mit nicht zu wenig Tierkohle zu kochen und heiß zu filtrieren. Zu dem klaren Filtrat setzt man so lange Natronlauge, bis alles Phthalein wieder gelöst ist, kocht die alkalische Lösung mit Tierkohle, filtriert, verdünnt wieder auf 4 Liter und fällt das Phthalein mit verdünnter Salzsäure aus. Nach dem Absaugen und Auswaschen trocknet man es an der Luft oder auf dem Wasserbade.

Große Schwierigkeiten bot die endgültige Reinigung, besonders infolge der mangelnden Kristallisationsfähigkeit noch nicht ganz reiner Phthaleine. Nachdem eine ganze Reihe verschiedener Lösungsmittel und auch die Sublimation im Hochvakuum ohne Erfolg versucht worden waren, fand sich schließlich in einer Mischung von vier Teilen Aceton mit einem Teil Eisessig ein

[69]) B. *19*, 2103 (1886).
[70]) B. *55*, 1312 (1922).

Mittel, das bei vorsichtigem Arbeiten einigermaßen regelmäßig das Phthalein in Form mikroskopisch kleiner Kristalle ergab. Es wurde dabei so gearbeitet, daß eine konzentrierte Lösung des Phthaleins in diesem Gemisch in kleinen Mengen vorsichtig mit Wasser versetzt wurde, bis eben noch keine Trübung eintrat. Durch Kratzen der Glaswand mit einem Glasstab wurde die Kristallisation eingeleitet, die nach Bildung der ersten Kristalle schnell fortschritt. Diese Operation muß mit Mengen von etwa 2 cm^3 vorgenommen werden, da sonst das Phthalein leicht als Oel abgeschieden wird. Zum Auswaschen wurde Eisessig, zuerst rein, zuletzt im Gemisch mit etwas Wasser verwandt. Bisweilen ließ sich auch die Kristallisation aus Eisessig oder Aceton allein ausführen, doch war das nur ausnahmsweise der Fall.

Die Schmelzpunktsangaben enthalten den gefundenen sowie (in Klammern) den für den herausragenden Faden des Thermometers korrigierten Schmelzunkt.

1) *Phenolphthalein.*

Ein von C. A. F. Kahlbaum bezogenes Präparat wurde zweimal aus Aceton-Eisessig umkristallisiert. Schmp. 253—254° (259—260°).

2) *3'-Chlor-phenolphthalein.*

Die Darstellung erfolgte durch Kondensation von [4'-Oxybenzoyl]-2-benzoesäure mit o-Chlorphenol. Ausbeute an reinem Phthalein 64% d. Th. Farblos. Schmp. 224—226° (228—230°).

Die hierzu nötige Ketosäure wurde nach den Angaben von P. Friedländer[71]) aus Phenolphthalein über das Phenolphthalein-oxim gewonnen, eine Methode, die sich sehr bewährte und die Säure in einer Ausbeute von etwa 75% lieferte.

Für die Darstellung dieses Phthaleins und anderer Phthaleine war die Beschaffung reinen, vor allen Dingen phenolfreien o-Chlorphenols nötig. Um mit Sicherheit ein solches Präparat zu erzielen, wurde die zuerst angewandte Methode der direkten Chlorierung von Phenol[72]) verlassen und von reinem o-Chlornitrobenzol ausgegangen. Nach der Vorschrift von H. C. Bashioum und P. O. Powers[73]) ließ sich dieses mit einer Ausbeute von 90% in o-Chloranilin überführen, aus dem dann durch Diazotierung in schwefelsaurer Lösung und Zersetzen der Diazoverbindung durch kochende 65%ige Schwefelsäure unter gleichzeitiger Destillation mit überhitztem Wasserdampf das reine o-Chlorphenol erhalten wurde. Ausb. 80%. Siedep. 171—172° bei 741 mm.

[71]) B. *26*, 172 (1893).

[72]) Siehe Merck: D.R.P. 76597 (Friedländer, Bd. *III*, 845).

[73]) Ind. and Engin. Chem., *15*, 407 (C. *1923*, III, 614).

3) *3′, 3″-Dichlor-phenolphthalein.*

Versuche, dieses Derivat durch direkte Einwirkung von o-Chlorphenol auf Phthalsäure-anhydrid oder Phthalylchlorid zu erhalten, hatten keinen Erfolg. Es bildeten sich bei der Kondensation zwar geringe Phthaleinmengen, indessen blieben sie für eine präparative Darstellung zu unbedeutend. Wie das entgegengesetzte Ergebnis von F. Consonno und P. Apostolo[74]) zustande gekommen ist, ließ sich nicht ermitteln. Die Darstellung gelang ganz glatt durch Kondensation von o-Chlorphenol mit [3′-Chlor-4′-oxybenzoyl]-2-benzoesäure, die sich aus dem 3′-Monochlor-phenolphthalein über dessen Oxim leicht erhalten ließ. Die Ausbeute an reinem Phthalein betrug 83 % vom Schmp. 177° (181°).

0,1534 g Sbst.: 8,01 cm³ n/10 $AgNO_3$.
$C_{20}H_{12}O_4Cl_2$ (387,0). Ber.: Cl 18,33;
Gef.: Cl 18,5.

Die Oximspaltung dieses Phthaleins ergab [3′-Chlor-4′-oxybenzoyl]-2-benzoesäure und 2-Chlor-4-amidophenol, das nach der Abscheidung der Ketosäure durch Benzoylieren nach Schotten-Baumann in sein Dibenzoat übergeführt wurde. Farblose, stark verfilzte Kristalle, unlöslich in Säuren und Laugen, leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Eisessig. Schmp.: 200,5—201° (204,5° bis 205°).

0,2170 g Sbst.: 6,20 cm³ n/10 $AgNO_3$.
$C_{20}H_{14}O_3NCl$ (351,6). Ber.: Cl 10,09;
Gef.: Cl 10,1.

Dasselbe 3′, 3″-Dichlor-phenolphthalein ließ sich auch aus dem bekannten Dinitro-phenolphthalein von J. A. Hall[75]) über das Diamido-phenolphthalein erhalten. Nähere Angaben darüber siehe bei diesen Derivaten.

4) *3′, 5′-Dichlor-phenolphthalein.*

Die zur Gewinnung dieses Phthaleins erforderliche [3′, 5′-Dichlor-4′-oxy-benzoyl]-2-benzoesäure wurde nach den Angaben von A. Thiel und Fr. Müller[76]) gewonnen. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Eisessig bildet sie ein farbloses Pulver vom Schmp. 249° (254°).

Bei der Kondensation mit Phenol liefert sie das Dichlor-phenolphthalein in Form eines farblosen Kristallpulvers vom Schmp. 223—225° (227—229°). Ausb.: 77 %.

---

[74]) G. *51*, I, 60 (1921).
[75]) Proc. Chem. Soc., *1893*, 14.
[76]) B. *55*, 1312 (1922).

5) *3′, 5′, 3″-Trichlor-phenolphthalein.*

Dieses gleichfalls von A. Thiel und Fr. Müller dargestellte Phthalein wurde nach der dort gegebenen Vorschrift gewonnen. Schmp.: 158—160° (161—163°).

6) *3′, 5′, 3″, 5″-Tetrachlor-phenolphthalein.*

Die Darstellung erfolgte über das Ketochlorid des Phenolphthaleins[77]). Das bei der Reduktion dieser Verbindung ausfallende Phthalein wurde wie üblich gereinigt und aus Eisessig umkristallisiert. Farblose Kristalle vom Schmp. 218—220° (222° bis 224°). Ausb.: 48 %.

7) *3′, 5′, 3″, 5″-Tetrabrom-phenolphthalein.*

Das nach A. v. Baeyer[78]) durch Bromieren von Phenolphthalein in alkoholischer Lösung dargestellte Rohprodukt wurde zunächst mit Essigsäure-äthylester ausgekocht und aus Aceton-Eisessig umkristallisiert. Es bildet dann ein farbloses Kristallpulver vom Schmp. 286° (293°).

Durch Einwirkung von Hydroxylamin auf seine alkalische Lösung erhält man das Tetrabrom-phenolphthalein-oxim als gelbes Pulver, das bei 90° zu sintern beginnt und bei 119° (120°) schmilzt.

8) *Chinoider 3′, 5′, 3″, 5″-Tetrabrom-phenolphthalein-äthylester.*

Das Kaliumsalz dieses Esters erhält man in guter Ausbeute leicht auf dem von R. Nietzki und E. Burckhardt[79]) angegebenen Wege. Für die optische Untersuchung wurde es zweimal aus Alkohol umkristallisiert.

9) *3′-Mononitro-phenolphthalein.*

Zuerst wurde versucht, dieses Phthalein durch Kondensation von p′-Oxybenzoyl-o-benzoesäure mit o-Nitrophenol zu erhalten. Es trat indessen keine Reaktion ein. Allgemein wurde beobachtet, daß sich Nitrophenole zur Kondensation mit den Ketosäuren und auch mit Phthalsäure-anhydrid nicht verwenden ließen.

Die Darstellung gelang schließlich durch Anwendung von [3′-Nitro-4′-oxy-benzoyl]-2-benzoesäure, die durch Nitrieren der Ketosäure in Eisessig leicht zugänglich ist. Hierbei wurde so verfahren, daß 15 g aus Phenolphthalein gewonnene Ketosäure in 75 cm³ Eisessig durch Erwärmen gelöst wurden; nach dem Abkühlen auf 40° wurde ein Gemisch von 10 cm³ Salpetersäure (D. 1,4) und 10 cm³ Eisessig zugefügt, wobei sich die Flüssigkeit

[77]) A. Thiel und Fr. Müller: a. a. O.

[78]) A. *202*, 77 (1880).

[79]) B. *30*, 175 (1897).

auf 60° erwärmte. Nach wenigen Minuten kristallisierte die gelbe Nitro-ketosäure aus. Man kristallisiert sie aus Alkohol oder Eisessig um und befreit sie durch ¼stündiges Erwärmen auf 100° im Vakuum von den letzten hartnäckig anhaftenden Spuren Lösungsmittel. Ausbeute: 84 %. Schmp.: 176—177° (180—181°).

0,1848 g Sbst.: 8,0 cm³ N_2 (16°, 742 mm).
$C_{14}H_9O_6N$ (287,1). Ber.: N 4,88;
Gef.: N 4,9.

Zur Bestimmung der Konstitution der Säure wurden 10 g mit 30 cm³ Alkohol und 100 cm³ Wasser übergossen, 20 g Natriumhydrosulfit zugesetzt und das Gemisch zum Sieden erhitzt. Die durch Reduktion entstandene Amido-ketosäure fiel beim Erkalten aus; sie wurde abgesaugt und bei 100° getrocknet. Ausb.: 79 %. Zur Reinigung wurde ein Teil in salzsaurer Lösung mit Tierkohle gekocht und nach dem Filtrieren durch Zusatz von Natriumacetat zum Auskristallisieren gebracht. Schmp.: 272—274° (278—280°).

Zur Ueberführung in die entsprechende Chlor-ketosäure wurden 3 g Amido-ketosäure in 12 cm³ konzentrierter Salzsäure und 25 cm³ Wasser gelöst, die Lösung gut gekühlt und langsam in ein gleichfalls kaltgehaltenes Gemisch von 3 g Natriumnitrit, 25 cm³ konzentrierter Salzsäure und 25 g Eis getropft. Durch Eintropfen der Diazolösung in kochende 10%ige Kupferchlorürlösung, nachdem der Ueberschuß an salpetriger Säure durch Zusatz von 2 g Harnstoff beseitigt war, erfolgte die Reaktion unter Stickstoffentwicklung. Beim Erkalten schied sich die Chlor-ketosäure ab; sie wurde einmal in alkalischer und einmal in alkoholischer Lösung mit Kohle behandelt und schließlich aus Eisessig umkristillasiert Ausb.: 2,4 g vom Schmp. 217—218° (221—222°), woraus ihre Identität mit der [3′-Chlor-4′-oxy-benzoyl]-2-benzoesäure hervorgeht.

Das aus der Nitro-ketosäure durch Kondensation mit Phenol zu erhaltende Mononitro-phenolphthalein ist also als 3′-Nitroderivat aufzufassen. Ausbeute an reinem Phthalein 71 %. Schmp.: 174—175° (178—179°).

0,1806 g Sbst.: 6,2 cm³ N_2 (18°, 762 mm).
$C_{20}H_{13}O_6N$ (363,1). Ber.: N 3,86;
Gef.: N 4,0.

10) *3′, 3″-Dinitro-phenolphthalein.*

Zur Ermittlung der Konstitution des bereits bekannten Dinitro-phenolphthaleins[80]) wurde zunächst versucht, es durch Kondensation von Phthalsäure-anhydrid mit o-Nitrophenol zu erhalten. Es trat indessen auch unter Verwendung verschiedener Kondensationsmittel keine Reaktion ein. Der zweite mögliche

[80]) J. A. Hall, Proc. Chem. Soc. *1893*, 14.

Weg, durch Darstellung des Oxims und durch dessen Spaltung die Konstitution zu ermitteln, blieb gleichfalls versperrt, da ein Oxim nicht erhalten werden konnte.

Es blieb nun noch die Möglichkeit, durch Ersatz der Nitrogruppen durch Chlor ein Dichlor-phenolphthalein zu erhalten, das leicht über das Oxim in bekannte, gut charakterisierte Verbindungen überzuführen ist. Die Reduktion zum entsprechenden Diamido-derivat nach L. Gattermann[81]) mit Zinnchlorür besitzt den Nachteil der schwierigen Entfernung des Zinns. Es wurde daher die Reduktion in wässerig-alkoholischer Lösung mit Natrium-hydrosulfit vorgezogen, die leicht ein reinweißes Produkt in einer Ausbeute von über 70 % der Theorie lieferte, das sich durch Auskochen mit Essigsäure-äthylester von etwa nicht reduziertem Ausgangsmaterial befreien läßt. Auch die Diazotierung des so gewonnenen Amido-derivates bot erhebliche Schwierigkeiten. Arbeitet man in gewöhnlicher Weise, d. h. diazotiert durch Zutropfen der Nitritlösung zu der Lösung des Amins in wenig überschüssiger Salzsäure, so entstehen bei der Zersetzung der Diazolösung durch kochendes Kupferchlorür rote bis braune Produkte, die sich in Alkalien mit roter Farbe lösen. Die Verschiedenheit der Farbe von derjenigen der beiden bekannten Dichlor-phenolphthaleine zeigt, daß es sich wohl nicht um Phthaleine, sondern um Kupplungsprodukte von Diazoverbindung mit nicht diazotiertem Amin handelt. Vermutlich ist die von P. Schestakoff und Th. Nocken[82]) bei dem Versuch zum Ersatz der Amidogruppen des Diamido-phenolphthaleins durch Hydroxylgruppen erhaltene Verbindung, die sie für das Phenol-pyrogallol-phthalein hielten, ähnlich zusammengesetzt.

Die Diazotierung des Diamido-phenolphthaleins gelingt jedoch ganz glatt beim Arbeiten nach einer Vorschrift von E. Täuber und F. Walder[83]), nach der die salzsaure Lösung des Amins auf einmal zu der stark gekühlten Lösung von überschüssigem Nitrit in starker Salzsäure gefügt wird. Der Ersatz der Diazogruppe durch Chlor erfolgt dann glatt beim Eintropfen in siedende Kupferchlorürlösung nach Beseitigung des Nitritüberschusses.

Es wurde so ein Dichlor-phenolphthalein in einer Ausbeute von 81 % erhalten, dessen Oximspaltung zu 2-Chlor-4-amidophenol und zu [3′-Chlor-4′-oxy-benzoyl]-2-benzoesäure führte. Dadurch ist die symmetrische Stellung der Chloratome und somit auch die der Amidogruppen im Diamido-phenolphthalein von Gattermann und der Nitrogruppen im Dinitroderivat von Hall bewiesen.

Die Darstellung des Dinitro-derivates geschah nach den Angaben von Hall, nach denen es in einer Ausbeute von 70 % als

[81]) B. *32*, 1131 (1899).
[82]) B. *47*, 331; 1903 (1914).
[83]) B. *30*, 2901 (1897).

blaßgelbes Kristallpulver vom Schmp. 196—197° (200—201°) erhalten wurde.

11) *3′, 5′-Dinitro-phenolphthalein.*

Die zur Darstellung dieses Phthaleins benötigte [3′, 5′-Dinitro-4′-oxy-benzoyl]-2-benzoesäure ließ sich leicht durch Nitrieren der Ketosäure in konzentrierter Schwefelsäure darstellen. Dazu wurden 5 g Ketosäure in 50 g Schwefelsäure gelöst, stark gekühlt und mit einem gleichfalls gekühlten Gemisch von 4 g Salpetersäure (D. 1,4) und 25 g Schwefelsäure versetzt. Beim langsamen Erwärmen auf Zimmertemperatur hellte sich die zunächst tiefbraune Lösung auf; nach 10 Min. wurde langsam in etwa 50 cm^3 Eiswasser gegossen und der ausgefallene gelbe Niederschlag nach dem Trocknen aus Alkohol umkristallisiert. Blaßgelbes Kristallpulver vom Schmp. 196° (200°). Ausbeute fast quantitativ.

0,1228 g Sbst.: 8,8 cm^3 N_2 (18°, 748 mm).
$C_{14}H_8O_8N_2$ (332,1). Ber.: N 8,44;
Gef.: N 8,1.

Zur Bestimmung der Stellung der Nitrogruppen wurden 3 g der Säure mit 5 g Zinn und 15 cm^3 konzentrierter Salzsäure zur Amido-verbindung reduziert, die Lösung in kleinen Anteilen mit überschüssigem, starkem Ammoniak versetzt und schnell vom Zinnniederschlag abgesaugt. Die zur Vermeidung der Oxydation sofort wieder stark angesäuerte Lösung wurde dann nach T ä u b e r und W a l d e r diazotiert und in kochende Kupferchlorürlösung eingetragen. Die in einer Ausbeute von 1,6 g abgeschiedene Dichlorketosäure erwies sich nach der Reinigung durch ihren Schmelzpunkt von 249° (254°) als identisch mit der [3′, 5′-Dichlor-4′-oxybenzoyl]-2-benzoesäure.

Bei der Kondensation mit Phenol lieferte die Dinitro-ketosäure das 3′, 5′-Dinitro-phenolphthalein als blaßgelbes Pulver vom Schmp. 182—183° (186—187°). Ausbeute gut.

0,1408 g Sbst.: 8,7 cm^3 N_2 (16°, 747 mm).
$C_{20}H_{12}O_8N_2$ (408,1). Ber.: N 6,87;
Gef.: N 7,0.

12) *3′, 5′ 3″-Trinitro-phenolphthalein.*

Die durch kaltes Wasser gekühlte Lösung von 10 g 3′, 5′-Dinitro-phenolphthalein in 70 g Eisessig wurde langsam mit einem Gemisch von 2 g Salpetersäure (D. 1,48), 6 g konzentrierter Schwefelsäure und 30 g Eisessig versetzt, ½ Stunde stehen gelassen und dann auf 30° erwärmt. Nach kurzer Zeit wurde in 1 Liter Wasser gegossen, das dabei ausfallende Phthalein abgesaugt und getrocknet. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Eisessig war es rein. Ausbeute: 86 %. Schmp.: 131° (133°).

0,1148 g Sbst.: 9,6 cm³ N_2 (16°, 752 mm).
$C_{20}H_{11}O_{10}N_3$ (453,1). Ber.: N 9,28:
Gef.: N 9,6.

Für die neu eingetretene dritte Nitrogruppe ist wohl aus Analogiegründen Eintritt in die o-Stellung zum Phenolhydroxyl anzunehmen.

Versuche, von diesem Phthalein ein Oxim zu erhalten, blieben erfolglos. Es wurde stets das unveränderte Ausgangsmaterial zurückgewonnen.

13) *3′, 5′, 3″, 5″-Tetranitro-phenolphthalein.*

Die Darstellung dieses Phthaleins erfolgte nach den Angaben von J. A. Hall[84]) durch Nitrieren von Phenolphthalein in konzentrierter Schwefelsäure. Auch durch Nitrieren von 3′, 3″-Dinitro- bzw. 3′, 5′-Dinitro-phenolphthalein in schwefelsaurer Lösung ließ es sich erhalten. Damit ist aber die Stellung von 3 Nitrogruppen festgelegt; auch für die vierte ist aus Analogiegründen o-Stellung zum Phenolhydroxyl anzunehmen. Schmp.: 239° (245°).

Die Bildung eines Oxims ließ sich, wie auch P. Friedländer und A. Stange[85]) fanden, nicht nachweisen.

14) *3′-Monoamido-phenolphthalein.*

Durch Reduktion der entsprechenden Mononitroverbindung in alkoholisch-wäßriger Lösung mit Natrium-hydrosulfit läßt sich eine Lösung dieses Phthaleins erhalten, die beim Eingießen in viel Wasser das Phthalein in fast farblosen Flocken abscheidet. In diesem Zustande ist es noch mit anorganischen Salzen verunreinigt und schmilzt nach dem Trocknen bei 207—210°. Auf die weitere Reinigung wurde verzichtet, da es für die optische Untersuchung noch einmal besonders in Lösung hergestellt wurde (s. S. 485).

15) *3′, 3″-Diamido-phenolphthalein.*

8,8 g 3′, 3″-Dinitro-phenolphthalein wurden mit 20 cm³ Alkohol, 100 cm³ Wasser und 25 g Natrium-hydrosulfit gemischt und unter kräftigem Umschütteln zum Sieden erhitzt. Während der Reaktion scheidet sich der größte Teil der Amidoverbindung kristallisiert ab, der Rest erst beim Erkalten der Lösung. Das in einer Menge von 5,4 g = 72 % der Theorie erhaltene, fast weiße Rohprodukt wurde noch durch Auskochen mit Essigsäure-äthylester und dann mit Wasser von Ausgangsmaterial und anorganischen Salzen befreit und schmolz dann bei 256—257° (262—263°). Für die optische Untersuchung erfolgte noch eine besondere Darstellung in Lösung nach S. 485, um die Absorptionskurve besser

[84]) Proc. Chem. Soc. *1893*, 14.
[85]) B. *26*, 2260 (1893).

mit denen der übrigen Amidophenolphthaleine vergleichen zu können.

Die Konstitution dieses Phthaleins wurde durch die Ueberführung in 3′, 3″-Dichlor-phenolphthalein (s. S. 539) bestimmt.

16) *3′, 5′ Diamido-phenolphthalein,*

17) *3′, 5′, 3″-Tetraamido-phenolphthalein,*

18) *3′, 5′, 3″, 5″-Tetraamido-phenolphthalein*

wurden nur in Lösung für die optische Untersuchung hergestellt. Bei ihrer präparativen Darstellung mit Hilfe von Natrium-hydrosulfit trat starke Braunfärbung des Reaktionsgemisches auf; nimmt man die Reduktion mit Zinn und Salzsäure vor, so erweist sich die Entfernung des Zinns infolge der starken Empfindlichkeit dieser Phthaleine gegen Sauerstoff als unmöglich.

19) *Phenolphthalein-4″-methyläther.*

Die Darstellung dieses Aethers erfolgte nach C. Nourisson[86]) aus p′-Oxybenzoyl-o-benzoesäure und Anisol mit einer Rohausbeute von 94 %. Zur Reinigung von beigemengten Spuren von Phenolphthalein, die sich durch fraktionierte Kristallisation aus Essigsäure-äthylester nur unter sehr großen Verlusten entfernen ließen, wurden 7 g des Aethers viermal mit je 800 cm^3 1%iger Sodalösung ausgekocht, in der er sich in der Hitze löst, in der Kälte aber wieder abscheidet. Durch Umkristallisieren aus Xylol unter Zusatz von etwas Benzol wurde er vollends rein erhalten. Schmp.: 144,5° (147°).

In wenig Natronlauge löst sich der Aether mit gelber Farbe, die durch Erwärmen intensiver wird. Durch Zusatz von größeren Mengen Lauge erfolgt Entfärbung der Lösung unter Bildung von Salzen der Carbinol-carbonsäure.

20) *3′-Nitro-phenolphthalein-4″-methyläther.*

Das durch Kondensation von [3′-Nitro-4′-oxybenzoyl]-2-benzoesäure mit Anisol erhaltene Rohprodukt wurde wie üblich aufgearbeitet. Zur vollständigen Reinigung wurde die Beobachtung benutzt, daß dieser Aether kein Oxim bildet. Er wurde deshalb in alkalischer Lösung mit genügend Hydroxylamin behandelt, um alles etwa vorhandene 3′-Nitro-phenolphthalein in das Oxim zu verwandeln und aus stark verdünnter Lösung mit Salzsäure gefällt. Unter diesen Bedingungen bleibt alles Oxim in Lösung; die Wiederholung dieser Operation lieferte den Aether in reinem Zustande. Er wurde zweimal aus Aceton umkristallisiert und schmilzt dann bei 138,5—139° (140,5—141°). Ausbeute an reinem Aether 70 %.

[86]) B. *19*, 2103 (1886).

0,1872 g Sbst.: 6,4 cm³ N_2 (17°, 740 mm).
$C_{21}H_{15}O_6N$ (377,1). Ber.: N 3,71;
Gef.: N 3,8.

21) *2-Nitrophenol.*

Es gelangte ein Präparat von C. A. F. Kahlbaum zur Verwendung.

22) *2,6-Dinitro-phenol.*

Für die optische Untersuchung wurde ein Präparat von Grübler & Co. benutzt.

23) *Phenol-4, 5, 6, 7-tetrachlor-phthalein.*

Ein Präparat von Kahlbaum wurde bis zur optischen Konstanz aus Aceton-Eisessig umkristallisiert.

24) *Thymol-phthalein.*

Zur Untersuchung diente ein zweimal umkristallisiertes Präparat von Kahlbaum.

25) *Bromphenolblau.*

Präparat von Kahlbaum.

26) *Brillantgrün.*

Zur Verwendung kam ein Präparat aus der Institutssammlung, das in Form goldglänzender Kristalle vorlag.

27) *Phenolphthalein-oxim.*

Die Darstellung des Oxims geschah nach P. Friedländer[87]). Für die optische Untersuchung wurde es noch durch dreimaliges Umfällen aus alkalischer Lösung und zuletzt noch einmal durch Auskochen mit Essigsäure-äthylester gereinigt.

28) *3'-Amido-phenolphthalein-4''-methyläther.*

8,5 g der entsprechenden Nitroverbindung wurden in Anteilen von 1 g mit je 8 cm³ Alkohol und 1,5 g Natrium-hydrosulfit gemischt, zum Sieden erhitzt und tropfenweise unter anhaltendem Umschütteln 8 cm³ Wasser zugesetzt. Nach dem Abkühlen der Lösungen wurden sie in 500 cm³ Wasser gegossen, wobei der Aether in farblosen Flocken ausfiel. Ausbeute an Rohprodukt: 6,2 g = 79 %. Man reinigt ihn durch Umkristallisieren aus Aceton-Eisessig. Schmp.: 123° (125°).

[87]) B. *26*, 172 (1893).

Farblos löslich in Säuren, rotgelb in verdünnten Laugen; durch stärkere Lauge wird die Lösung entfärbt.

0,1798 g Sbst.: 6,5 cm³ N_2 (16°, 754 mm).
$C_{21}H_{17}O_4N$ (347,1). Ber.: N 4,03;
Gef.: N 4,2.

29) *3′-Amido-phenolphthalein-4″-methyläther-oxim.*

Die Oximdarstellung erfolgt wie gewöhnlich, jedoch unter Zusatz von etwas Natriumsulfit zur Verhütung von Oxydation durch den Luftsauerstoff. Das Oxim fällt beim Ansäuern in scharlachroten Flocken aus, die sich in einigen Sekunden in ein etwas helleres, feines Pulver umwandeln. Trocken bildet es ein orangerotes Pulver vom Schmp. 223,5° (228°) unter Zersetzung. Ausbeute: 77 %. Lösung in Salzsäure gelb, in Natronlauge orangegelb.

30) *Phenolphthalein-4″-methyläther-oxim.*

Das nach der üblichen Methode dargestellte Oxim fällt in Form zitronengelber Flocken aus, die in ganz kurzer Zeit ein etwas helleres Pulver geben. Schmp.: 223° (227,5°) unter Zersetzung. Es löst sich in Natronlauge mit gelber Farbe; eine rote Form wurde nicht beobachtet.

Bei der Spaltung durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wurden erhalten p-Amidophenol und [4′-Methoxy-benzoyl]-2-benzoesäure, die an ihrem Schmelzpunkte 142° (144°) erkannt wurde.

31) *3′-Nitro-phenolphthalein-oxim.*

Diese Verbindung ließ sich nach derselben Methode wie die anderen Oxime leicht gewinnen. Ausb.: 85 %.

0,1320 g Sbst.: 8,4 cm³ N_2 (18°, 750 mm).
$C_{20}H_{14}O_6N_2$ (378,1). Ber.: N 7,41;
Gef.: N 7,2.

32) *3′-, 5′-Dinitro-phenolphthalein-oxim.*

Das 3′, 5′-Dinitro-phenolphthalein gibt beim längeren Erhitzen der alkalischen Lösung mit Hydroxylamin ein Oxim, dessen Eigenschaften denen der analogen Verbindungen ähnlich sind.

33) *3′, 5′, 3″, 5″-Tetrabrom-phenolphthalein-äthylester-oxim.*

Um die Verseifung des Esters möglichst zu verhindern, wurde die Oximierung in gesättigter Boraxlösung vorgenommen; sie erfolgte sonst wie gewöhnlich. Ausb.: 86 %. Das Oxim beginnt bei 127° zu sintern und ist bei 137° (139°) geschmolzen. Da vermutlich etwas Tetrabrom-phenolphthalein-oxim beigemengt war, wurde auf die Analyse verzichtet.

Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird das Oxim gespalten; der dabei entstehende Aethylalkohol wurde abdestilliert und mit Jod und Natronlauge in Jodoform übergeführt.

34) *3'-Nitro-phenolphthalein-4''-methyläther-oxim.*

Bei dem Versuch, von dem Nitro-äther ein Oxim zu erhalten, fiel eine Verbindung in gelben Flocken aus, deren Schmelzpunkt nach dem Umkristallisieren aus Aceton bei 138° lag. (Misch-Schmelzp. mit Ausgangsmaterial 138,5°.) Ein Oxim war also nicht entstanden.

VII. Zusammenfassung der Hauptergebnisse.

1. Die Absorptionskurven des Phenolphthaleins und seiner Derivate weisen gewisse Gesetzmäßigkeiten auf, die auf weitgehende Analogie der optischen Grundlagen schließen lassen und die Annahme nahelegen, daß diese auch bei anderen Triphenylmethan-derivaten ähnlichen optischen Verhaltens vorhanden sind.

2. Als Chromophor in den farbigen Verbindungen der Phthaleine muß das Zentralkohlenstoffatom im Verein mit zwei meri-chinoid konstituierten Seitenkernen gelten.

3. Die Chinonphenolat-Theorie von A c r e e findet insofern ihre Bestätigung, als von den Salzen der Phthaleine nur die sekundären den erwähnten Chromophor enthalten.

4. Oxime werden nur von p-chinoiden Formen der Phthaleine gebildet. Wird p-Chinonbildung durch konkurrierende Bildung anderer Chinone in den Seitenringen verhindert, so unterbleibt die Oximbildung.

5. Auf Grund der „optischen Aehnlichkeit" einer Reihe von Phenolphthalein-Derivaten und der Beobachtung, daß der ausschließlich in p-chinoider Form vorkommende Tetrabrom-phenolphthalein-äthylester in alkalischer Lösung die höchste bis jetzt überhaupt bei Phthaleinen beobachtete molare Extinktion zeigt, gelangt man zu einer Auswertung der in Phthaleinlösungen enthaltenen Konzentrationen meri-chinoider Formen.

6. Auf diesem Wege gelingt (mit Benutzung einiger weiterer Hilfsbeobachtungen) die optische Analyse der Gleichgewichtszustände zwischen den verschiedenen Elektrolytformen und Ionenarten der Phthaleine, insbesondere des Phenolphthaleins, in wässerigen Lösungen.

7. Die Dissoziations- und Umlagerungskonstanten des Phenolphthaleins und einiger seiner Derivate wurden teils erstmalig bestimmt, teils auf sichererer Grundlage revidiert. Hierbei ergab sich, daß die B j e r r u m sche Theorie der zweibasischen Säuren auf die Phthaleine nicht ohne weiteres anwendbar ist.

8. Das Tautomeriegleichgewicht zwischen den Formen H_2Ch und H_2L ist unabhängig von dem Eintritte von Halogenatomen in die Seitenkerne.

Die vorstehenden Untersuchungen wurden von der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft durch die Bewilligung von Leihgaben und Geldmitteln aufs wirksamste unterstützt. Der Notgemeinschaft wird auch an dieser Stelle für die gewährte Förderung aufrichtiger Dank ausgesprochen.

Vorstehende Untersuchung wurde vom Sommer-Semester 1923 bis Winter-Semester 1926/27 im Physikalisch-Chemischen Institut der Universität zu Marburg ausgeführt.

Herrn Professor Dr. A. Thiel, unter dessen Leitung sie entstand, möchte ich auch an dieser Stelle für die unermüdliche Hilfe und die bereitwillige Förderung, die er mir in jeder Beziehung zuteil werden ließ, herzlichst danken.

Lebenslauf.

Am 25. Mai 1899 wurde ich, Rudolf Friedrich Karl Diehl, als Sohn des Kriegsgerichtsrates Karl Diehl in Graudenz (Westpreußen) geboren. Von Ostern 1905 ab bis Ostern 1906 besuchte ich die Volksschule in Saarburg (Lothr.), von da ab bis Herbst 1911 das Elisabeth-Gymnasium in Breslau. Nach dem 1911 erfolgten Tode meines Vaters trat ich in das Kgl.-Preuß. Kadettenkorps ein und wurde nach der Mobilmachung am 11. August 1914 als Fähnrich bei dem Inf.-Rgt. 72 in Torgau eingestellt. Nach meiner wegen Krankheit im Februar 1915 erfolgten Entlassung aus dem Heeresdienst besuchte ich das Städt. Realgymnasium in Kassel, wo ich am 8. Mai 1917 die Notreifeprüfung bestand. Nach einer Dienstleistung beim Fuß-Art.-Rgt. 18 wurde ich im Februar 1918 zum Hilfsdienst eingezogen.

Im S/S. 1919 begann ich an der Universität Marburg mit dem Studium der Chemie. Das erste Verbandsexamen bestand ich am 10. August 1920, das zweite am 6. Juli 1922, die Ergänzungsprüfung in physik. Chemie am 27. Juli 1922. Seit dem S/S. 1923 war ich mit vorstehender Untersuchung beschäftigt.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren und Dozenten:

v. Auwers, Neumann, Richarz (†), Schaefer, Strecker, Stuchtey, Thiel und Weigel.

Ihnen allen bin ich für die vielseitigen Anregungen, die ich bei ihnen empfing, zu großem Danke verpflichtet.